

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

José Roberto IGLESIAS

SUJET: Etude théorique de quelques propriétés magnétiques,
calorimétriques et de transport de systèmes d'actinides.

Soutenue le 10 janvier 1977, devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

D. BLOCH
B. COQLIN
C. H. DE NOVION
N. RIVIER
R. TOURNIER

a mis padres

a Eunice

a Rodrigo

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur le Professeur Jacques Friedel qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique des Solides du Centre d'Orsay et qui m'a soutenu dans ce travail.

Bernard Coqblin a dirigé cette thèse et mes travaux de recherche depuis l'année 1973. Il a collaboré à la réalisation de ce travail aussi bien du point de vue des idées et des calculs que dans l'élaboration finale. Je le remercie ainsi que pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné avant et pendant mon séjour à Orsay.

Je remercie Rémi Jullien, qui est à l'origine de plusieurs des idées de ce travail et qui a été un collaborateur inestimable tout au long de sa réalisation.

Affonso Gomès a aussi collaboré étroitement à ce travail et je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Robert Tournier pour avoir contribué à la réalisation matérielle de mon séjour à Orsay et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie finalement MM. D. Bloch, C. H. de Novion et N. Rivier pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

F. Ducastelle et A. Bhattacharjee se sont intéressés à ce travail et je les remercie pour les discussions que j'ai eues avec eux.

Enfin, mes remerciements vont à Mme Kakou pour avoir réalisé la frappe, à MM. Rasse et Saint-Martin pour les illustrations et à Mmes Thaïssen et Dufour pour le tirage de ce travail.

L'étude du magnétisme des métaux et alliages a débuté par le problème du magnétisme des métaux de transition, pour continuer par le cas des terres rares et finalement celui des actinides. Dans le cas des métaux de transition, le magnétisme est dû à l'existence des couches d incomplètes et de la forte interaction de Coulomb entre les électrons d. En particulier, pour les impuretés de métaux de transition, cette interaction coulombienne a tendance à favoriser le magnétisme alors que l'élargissement de l'état lié virtuel d a l'effet contraire et ces deux termes sont du même ordre de grandeur, si bien qu'on a un moment orbital bloqué et un moment magnétique de spin qui n'atteint pas toujours la valeur maximum prévue pour la configuration ionique correspondante.

Le cas des terres rares est différent de celui des métaux de transition. Les électrons 4f, qui donnent le magnétisme de spin et d'orbite, sont beaucoup plus localisés que les électrons d des métaux de transition et il en résulte que l'interaction Coulombienne est beaucoup plus grande que la largeur de l'état lié virtuel 4f. Ceci explique le magnétisme franc des métaux de terres rares qui ont en général le moment magnétique correspondant à la configuration $4f^n$. Il y a cependant des exceptions à cette règle, les terres rares "anormales", telles que par exemple le Cérium, l'Ytterbium ou le Samarium dans SmS, qui ont un nombre d'électrons 4f pouvant prendre des valeurs non entières variables avec la pression, la température ou le caractère de la matrice dans le cas des impuretés de terres rares.

Le cas des actinides est intermédiaire entre le cas des métaux de transition et celui des terres rares, car les électrons 5f porteurs éventuels d'un moment magnétique sont beaucoup moins localisés que les 4f des terres rares et, bien sûr, beaucoup plus localisés que les électrons d des métaux de transition. Il en résulte une grande variété de situations expérimentales : les premières actinides (Ac, Th, Pa) ne sont pas magnétiques et au moins le Thorium est supraconducteur, comme il n'existe pas d'évidence de la présence d'électrons 5f dans ces métaux, ils doivent être considérés comme des métaux de transition. Au contraire, un magnétisme franc analogue à celui des terres rares apparaît au milieu de la série pour le Curium et le Berkelium, avec un ordre magnétique à basses températures et des moments magnétiques proches de ceux d'une configuration

II

f^7 et f^8 ; on peut donc dire qu'ils sont analogues aux terres rares. Le groupe intermédiaire (U, Np, Pu) présente un caractère d et f mixte et, comme nous le verrons plus tard, le Neptunium et le Plutonium peuvent être décrits dans un modèle de fluctuations de spin.

L'apparition retardée du magnétisme dans la série des actinides a été interprétée par le rôle de l'hybridation d-f qui a tendance à empêcher le magnétisme au début de la série. R. Jullien a déjà étudié dans son travail de thèse certains aspects du magnétisme des actinides et nous présentons ici quelques aspects nouveaux qui n'avaient pas été étudiés jusqu'à présent.

Le Neptunium et le Plutonium sont deux métaux presque magnétiques, comme on peut le déduire des expériences de susceptibilité magnétique, chaleur spécifique et résistivité électrique. L'élément suivant, l'Américium, est non-magnétique car il est proche de la configuration $5f^6$, et les deux éléments suivants, le Curium et le Berkelium, sont franchement magnétiques.

Dans le cas des alliages avec des impuretés d'actinides, le Neptunium et le Plutonium deviennent magnétiques quand ils sont dilués dans une matrice de transition. Par exemple, le Np présente un moment magnétique quand il est dilué dans le Palladium et l'Yttrium et un moment plus faible quand il est dilué dans le Thorium. De la même façon le Pu est faiblement magnétique dans les matrices de Palladium et de Lanthane, et il ne l'est plus dans une matrice de Thorium.

Deux modèles théoriques antérieurs que nous discutons dans le chapitre I ont essayé d'expliquer le comportement des actinides en impureté dans un métal de transition. Le premier modèle considère deux états liés d et f hybridés et l'autre deux bandes d et f hybridées.

Dans le chapitre II, nous présentons un calcul du magnétisme d'une impureté d'actinide diluée dans une matrice du type $A_x B_{1-x}$, où A et B sont deux métaux de transition. Dans ce modèle, la densité d'états de la bande d de la matrice est calculée dans "l'approximation du potentiel cohérent" (CPA) et nous introduisons les niveaux d et f de l'impureté qui ont des énergies comparables aux énergies de la bande d de la matrice. Nous considérons la modification locale de la densité d'états d due à l'introduction du niveau d de l'impureté ; puis le niveau $5f$ s'hybride avec la bande d par une interaction

phénoménologique V_{dr} , ce qui donne un état lié virtuel de largeur variable. Ce modèle permet de bien rendre compte des propriétés magnétiques des alliages binaires d'une impureté d'actinide diluée dans une matrice de transition non-magnétique et, ensuite, de prédire des résultats sur les alliages ternaires d'une impureté d'actinide diluée dans une matrice mixte formée de deux métaux de transition de proportion relative variable.

Comme nous l'avions précédemment dit, le Neptunium et le Plutonium sont deux métaux presque magnétiques, ainsi que toute une gamme de composés d'Uranium, de Neptunium et de Plutonium, tels que : UAl_2 , USn_3 , UGa_3 , $NpRh_3$, $PuAl_2$, $PuRh_2$, etc... Les propriétés physiques de ces systèmes ont été déjà expliquées par un modèle qui considère la diffusion des électrons de conduction par les fluctuations de spin provenant d'une bande étroite. Nous présentons les propriétés physiques de ces systèmes et les bases de la théorie des fluctuations de spin dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous présentons un modèle de fluctuations de spin avec deux bandes d et f couplées, qui permet de rendre compte des faibles rapports expérimentaux de N_χ/N_γ , où N_χ et N_γ sont les densités d'états déduites respectivement des mesures de la susceptibilité magnétique χ et du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique.

Finalement dans le chapitre V, nous calculons le pouvoir thermoélectrique dû à la diffusion des électrons de conduction par les fluctuations de spin en tenant compte à la fois des processus Umklapp et d'une éventuelle distorsion de la surface de Fermi des électrons de conduction. On trouve que l'introduction des processus Umklapp modifie fortement le pouvoir thermoélectrique, alors qu'elle laisse à peu près inchangées les résistivités électrique et thermique. On cherche ensuite à analyser les expériences de pouvoir thermoélectrique disponibles sur les systèmes presque magnétiques : Pd, Pt, Np, Pu et UAl_2 .

S O M M A I R E

CHAPITRE I : Les Actinides en impuretés dans une matrice de transition	1-1
1.1 Situation expérimentale	1-3
1.1.1. Matrice de Palladium	1-3
1.1.2. Matrice de Lanthane	1-4
1.1.3. Matrice de Thorium	1-4
1.1.4. Commentaires	1-4
1.2 Situation théorique	1-6
1.2.1. Modèle d'états liés virtuels d et f hybridés	1-6
1.2.2. Modèle de bandes d et f hybridées	1-8
1.3 Présentation du modèle	1-10
1.3.1. Introduction	1-10
1.3.2. Etude des actinides en impureté dans un métal de transition	1-11
1.3.3. Extension au cas des matrices de transition désordonnées	1-12
 CHAPITRE II : Un modèle simple pour étudier le magnétisme d'une impureté d'actinide dans une matrice de transition désordonnée	
I. Experimental introduction	2
II. Theoretical model	4
2.1 CPA description of the disordered host	4
2.2 Introduction of the actinide impurity	6
2.3 General mathematical treatment	7
2.4 Calculation of G_{oo}^{ff} and occurrence of the f-magnetism	8
2.5 Change in the d-density of states of the host	9
III. Discussion of the Approximation	11
IV. Examples of Numerical Results	13
4.1 A simplified model for the calculations	13
4.2 Solution of the C.P.A. equation, description of the host	15
4.3 The local f-density of states on the actinide impurity	16
4.4. Occurrence of f-magnetism on the impurity site	17
4.5 Determination of ϵ_F	18

V. Application to experiments	18
5.1 Limiting cases $x = 0$ and $x = 1$	18
5.2 General case	20
5.3 Conclusion	22
Appendix I	23
Appendix II	26

CHAPITRE III : Les systèmes d'actinides presque magnétiques

3.1 Situation expérimentale	3-4
3.1.1 Résistivité électrique	3-4
3.1.2 Susceptibilité magnétique	3-4
3.1.3 Chaleur spécifique	3-5
3.1.4 Autres propriétés	3-5
3.2 Situation théorique	3-7
3.2.1 Diffusion inter-bandes	3-7
3.2.2 Modèle de Rocher-Friedel	3-8
3.2.3 Modèle de fluctuations de spin	3-8
3.2.3.1 La résistivité électrique	3-9
3.2.3.2 La résistivité thermique et le temps de relaxation	3-11
3.2.3.3 La chaleur spécifique	3-12
3.2.4 Commentaires	3-13
3.3 Modèle à deux bandes étroites d et f	3-16
3.3.1 La susceptibilité magnétique	3-16
3.3.2 La chaleur spécifique	3-17
3.3.3 La résistivité électrique	3-18
3.4 Le pouvoir thermoélectrique dû aux fluctuations de spin	3-20
3.4.1 Rappel des résultats classiques	3-20
3.4.2 Le pouvoir thermoélectrique des systèmes presque magnétiques	3-23
3.4.2.1 Hypothèse de calcul	3-23
3.4.2.2 Résultats théoriques	3-24
3.4.2.3 Comparaison avec l'expérience	3-26

CHAPITRE IV : Chaleur spécifique et résistivité électrique à basses températures des systèmes d'actinides presque ferromagnétiques dans un modèle de deux bandes d et f couplées.

1. Introduction	4-1
2. Theoretical model	4-3
2.1 The Hamiltonian	4-3
2.2 The dynamical susceptibilities	4-5
2.3 Enhancement of the magnetic susceptibility	4-7
2.4 Enhancement of the γ -coefficient of the electronic specific heat	4-7
2.5 Low temperature T^2 coefficient of the electrical resistivity	4-10
3. Results and Discussion	4-12
3.1 Specific heat and susceptibility	4-12
3.2 Low temperature T^2 coefficient of the electrical resistivity	4-14
4. Application to nearly ferromagnetic actinide compounds	4-16
5. Conclusion	4-19

CHAPITRE V : Le pouvoir thermoélectrique des systèmes d'actinides presque magnétiques

I. Introduction	5-2
II. The spin fluctuation model for Umklapp processes	5-3
1. The general points of the model	5-3
2. The approximation used for the treatment of the Umklapp processes	5-5
III. The thermoelectric power	5-7
1. The theoretical calculation	5-7
2. The theoretical results	5-13
IV. The electrical and thermal resistivities	5-16
1. The theoretical calculations	5-16
2. The theoretical results	5-17
V. Comparison with experiments and concluding remarks	5-18

E R R A T A

Chapitre I

page 1-11 ligne 25 : ... est notamment

Chapitre III

page 3-4 ligne 16 : non magnétiques ...

page 3-7 ligne 8 : 3.2.1. Diffusion interbandes

ligne 11 : ... de la résistivité

page 3-18 ligne 13 : ... et pour $S_{\chi} = 10$

page 3-20 ligne 14 : Dans le cas d'un métal d'électrons libres,

ligne 17 : $\sigma(\epsilon)$

page 3-25 ligne 10 : x_c est défini de la même façon que pour la diffusion par phonons (34)

page 3-27 ligne 30 : ... la valeur positive de Q au-dessous de 250 K ...

page 3-29 Ref(18) F. Steglich

Ref(19) G.T. Meaden

Chapitre V

page 5 ligne 1 : ... are derived ...

page 7 ligne 13 : ... next section ...

page 9 formula (9.b)

$$A_{22} = [(\epsilon_{\vec{k}}, - \epsilon_{F_c}) \vec{k} \cdot \vec{u} \dots$$

formula (12)

$$P_{ij} = \frac{1}{T} \sum_{\vec{G}} \int d\omega \dots$$

page 12 ligne 1 : ... we have for Normal processes :

ligne 3 : and for Umklapp processes

page 15 ligne 26 : ... $\lambda = 2$ curve ...

page 19 ligne 1 : ... parameters λ , ξ and x_0 ...

CHAPITRE I

LES ACTINIDES EN IMPURETES DANS UNE MATRICE DE TRANSITION.

C H A P I T R E I

LES ACTINIDES EN IMPURETES DANS UNE MATRICE DE TRANSITION

L'étude du magnétisme d'une impureté d'actinide diluée dans une matrice de transition pose quelques problèmes supplémentaires par rapport au cas d'une impureté de transition dans une matrice de caractère s-p. Tout d'abord l'étude expérimentale des impuretés d'actinides est beaucoup moins développée que celle des impuretés de transition. Ensuite, d'un point de vue théorique, le problème est plus compliqué : en effet, pour les impuretés de transition, les propriétés magnétiques sont déterminées, dans la théorie de Friedel-Anderson, par l'interaction coulombienne entre les électrons d de l'impureté et par le mélange V_{kd} entre ces derniers et les électrons de conduction. Au contraire, l'étude des impuretés d'actinides dans une matrice de transition demande de prendre en compte, outre l'interaction coulombienne entre les électrons 5f et le mélange V_{kf} , l'hybridation V_{df} entre les électrons d et f, le potentiel V_{dd} sur le site de l'impureté d'actinide, ainsi qu'éventuellement les termes caractéristiques du magnétisme de la matrice d.

Le problème des métaux purs d'actinides et des alliages binaires avec des impuretés d'actinides avait été précédemment étudié, soit dans un modèle de deux états liés virtuels d et f⁽¹⁾⁽²⁾, soit dans un modèle de deux bandes d et f⁽³⁾.

Ici, nous présentons une amélioration de ce modèle en considérant réellement une impureté d'actinide dans une matrice de transition. Cela veut dire que la matrice est traitée dans un modèle de bandes et dans le cas d'une matrice formée de deux métaux de transition, nous utilisons "l'approximation du potentiel cohérent" (CPA) pour traiter la matrice. Par ailleurs, l'impureté d'actinide apporte à la fois un niveau 6d qui est différent de la bande d de la matrice et un niveau 5f qui s'hybride avec la bande d par le mélange V_{df} .

Il faut remarquer que nous tenons compte ici de l'interaction coulombienne U_{ff} entre électrons f et que nous négligeons le magnétisme propre à la matrice, ce qui veut dire que nous traitons le cas d'une impureté d'actinide qui peut être magnétique dans une matrice de transition non magnétique. Ce dernier point est une délimitation bien claire du modèle ; cependant,

nous pouvons dire que cette approche constitue une amélioration des modèles précédents dans le cas d'alliages binaires et qu'elle apporte de nouveaux résultats dans le cas d'alliages ternaires.

Avant d'entamer l'étude théorique de ces systèmes, nous présentons la situation expérimentale sur les quelques alliages disponibles contenant des impuretés d'actinides. Ces résultats ont été discutés précédemment et en particulier par R. Jullien⁽⁴⁾ et nous nous bornerons ici à un bref résumé des résultats expérimentaux.

1. 1 - SITUATION EXPERIMENTALE

Nous présentons les résultats expérimentaux en séparant les différentes matrices de transition : Pd, La, Th et autres.

1.1.1. Matrices de Palladium.

Des études de susceptibilité magnétique sur les alliages PdTh⁽⁵⁾ ont montré qu'ils se comportent d'une manière analogue aux alliages de PdAg si ce n'est que maintenant les 4 électrons de valence du Thorium remplissent la bande 4d du Palladium au lieu du seul électron de conduction de l'Argent.

C'est aussi le cas des alliages PdU à basses concentrations en Uranium⁽⁶⁾, excepté seulement que la valence de l'Uranium est maintenant 6. Mais pour de plus fortes concentrations en Uranium, la susceptibilité magnétique et la résistivité électrique⁽⁶⁾ présentent des comportements anormaux attribués par Nellis et al.⁽⁶⁾ à la présence de fluctuations de spin provenant du niveau 5f de l'Uranium, proche du niveau de Fermi.

Des mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique⁽⁷⁾ montrent que le Neptunium est nettement magnétique dans le Palladium et donne lieu à un effet Kondo à basses températures. Le moment effectif déduit de la loi de Curie-Weiss à hautes températures est de $2,5 \mu_B$ et est pratiquement indépendant de la concentration en Np.

Dans le cas des alliages PdPu, la situation expérimentale est moins nette⁽⁸⁾ : par exemple, les mesures de la susceptibilité magnétique indiquent qu'il existe un moment magnétique faible et qui varie avec la concentration en Pu ($1,15 \mu_B$ pour 0,5 % ; $0,8 \mu_B$ pour 1,1 % de Pu), mais

les mesures de résistivité ne présentent pas d'effet Kondo de 0,1 à 2 % de Plutonium. Nellis et Brodsky⁽⁸⁾ comparent ces résultats à ceux de RhFe dans une hypothèse de fortes fluctuations de spin.

Nous ne connaissons pas d'alliages de Palladium avec d'autres actinides. A part l'effet de bande rigide observé dans tous ces alliages, les systèmes PdTh ne sont pas magnétiques, les alliages PdU présentent des fluctuations de spin et les alliages PdNp et PdPu sont magnétiques. L'apparition du magnétisme pour le Np et le Pu est un phénomène que nous retrouvons dans d'autres alliages étudiés par la suite.

1.1.2. Matrice de Lanthane.

La diminution de la température supraconductrice T_c du Lanthane due à des impuretés d'actinides est très faible pour le Thorium, l'Uranium et l'Américium et très importante pour le Neptunium et le Plutonium⁽⁹⁾.

Dans le cas du Neptunium et du Plutonium, la diminution de T_c est due à un comportement magnétique de l'impureté d'actinide. La diminution de T_c étant plus forte pour le Neptunium, on peut en conclure que le Neptunium est plus nettement magnétique que le Plutonium en impureté dans le Lanthane, comme cela a été déjà observé dans une matrice de Palladium. Ces conclusions sont confirmées par des mesures de susceptibilité magnétique⁽¹⁰⁾ et de résistivité électrique⁽¹¹⁾ sur les alliages LaPu et le système équivalent YNp⁽¹⁰⁾.

1.1.3. Matrice de Thorium.

Le cas des alliages ThU n'est pas très clair⁽¹²⁾ ; cependant, on peut penser que l'Uranium n'est pas magnétique dans une matrice de Thorium et présente des fluctuations de spin d'après les résultats de Huber et al.⁽¹²⁾.

Au contraire, le Neptunium est magnétique dans le Thorium⁽¹³⁾, mais a un moment magnétique effectif ($0,8 \mu_B$) plus faible que dans le Palladium. Finalement on n'a pas détecté de magnétisme dans les alliages ThPu⁽¹⁴⁾.

1.1.4. Commentaires.

Le Plutonium a, donc, été étudié dans de nombreuses matrices, telles que Pr, Zr, Sc, Y, Pd, Lu, Th et Ti, à la fois par des mesures de résistivité

électrique⁽¹⁴⁾ et de susceptibilité magnétique⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾. Les résultats expérimentaux indiquent qu'il n'est jamais nettement magnétique, soit qu'il l'est faiblement avec un moment magnétique de l'ordre au plus de $1 \mu_B$, soit il présente des fluctuations de spin.

Au contraire, le Neptunium dans les matrices de Pd, Y et Th est toujours plus magnétique que le Plutonium et son moment effectif diminue des alliages PdNp ($2,6 \mu_B$) à ceux de YNp ($1,7 \mu_B$) et de ThNp ($0,8 \mu_B$).

Enfin, notons que l'analyse des champs hyperfins des actinides dilués dans les matrices magnétiques fer et nickel⁽¹⁶⁾ conduit à penser que le Neptunium et le Plutonium sont magnétiques dans ces deux matrices, avec probablement un moment magnétique effectif plus fort pour le Np que pour le Pu⁽¹⁶⁾.

La situation expérimentale du magnétisme des impuretés de Neptunium et de Plutonium dans des matrices de Pd, La, Y et Th est résumé dans le tableau 1 du chapitre II.

1. 2. SITUATION THEORIQUE

Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire la situation expérimentale précédente. Certains modèles CPA sont capables d'expliquer les variations des propriétés magnétiques avec la concentration en actinide, comme en particulier un modèle dû à Brouers et al⁽¹⁷⁾ qui s'applique aux alliages PdU. Mais nous ne nous occuperons pas ici des effets de concentration d'actinide et nous ne traiterons que les cas des impuretés d'actinides dilués.

Nous décrirons d'abord dans la présente section les deux modèles précédemment utilisés pour étudier le magnétisme des impuretés d'actinides et nous discuterons seulement dès la section 1.3 notre propre contribution pour améliorer la description de ces alliages.

Les calculs précédents pour décrire une impureté d'actinide dans une matrice de transition utilisent soit un modèle de deux états liés virtuels d et f hybridés^{(1) (2)}, soit un modèle de deux bandes d et f hybridés⁽³⁾.

1.2.1. Modèle d'états liés virtuels d et f hybridés.

Dans ce modèle, on suppose que les électrons d de l'impureté et ceux de la matrice forment une bande d large, dont la densité d'états est approximée par une Lorentzienne comme dans le cas d'un état lié virtuel.

D'autre part, le modèle introduit une hybridation phénoménologique à un corps entre les électrons d et les électrons 5f de l'impureté. L'alliage est décrit alors au moyen du modèle d'états liés virtuels hybridés déjà utilisé par les mêmes auteurs pour décrire le magnétisme des actinides pures ⁽¹⁾.

L'intérêt principal de ce modèle est de montrer très simplement le rôle de l'hybridation d-f pour s'opposer au magnétisme. Par ailleurs, lorsque le couplage spin-orbite est introduit dans ce modèle ⁽²⁾, le Neptunium et le Plutonium deviennent magnétiques dans une matrice de transition alors qu'ils ne le sont pas à l'état de métal pur, parce que l'hybridation d-f diminue quand on passe du métal à l'alliage. D'autre part, ce modèle décrit très simplement la situation particulière de l'Américium qui n'est apparemment jamais magnétique, car l'Américium correspond au remplissage complet du demi-niveau 5f ($j = 5/2$) séparé de l'autre demi-niveau vide ($j = 7/2$) par un important couplage spin-orbite.

Ce modèle, s'il explique bien les grands traits du comportement magnétique des actinides diluées, est incapable de décrire les situations particulières. D'autre part, il n'explique pas le lien entre l'hybridation d-f et le caractère d de la matrice car l'hybridation d-f est un paramètre ajustable du modèle.

L'imperfection des résultats est due aux approximations de départ du modèle, que nous rappelons ci-dessous :

i) Le modèle mélange les électrons d de la matrice et de l'impureté et est donc incapable de décrire des situations où le caractère d de l'actinide et de la matrice sont très différents.

ii) Le modèle part d'une hybridation d-f phénoménologique à un corps sur le site de l'impureté, alors que l'hybridation d-f est due au recouvrement des fonctions d'onde f de l'impureté et des fonctions d'onde d situées sur les

atomes voisins. Les variations de l'hybridation d-f avec le caractère de la matrice ne peuvent donc pas être discutés par ce modèle.

iii) Enfin, le modèle traite les électrons d dans une approche d'états liés virtuels, ce qui retire les effets particuliers de bande qui peuvent être très importants dans certains cas, en particulier dans le cas du Palladium.

Nous ne discuterons pas d'autres approximations (traitement Hartree-Fock, non prise en compte de la dégénérescence orbitale) qui sont communes à tous les modèles présentés ici et que nous discuterons dans le chapitre II.

1.2.2. Modèle de bandes d et f hybridées.

Ce modèle⁽³⁾ a été initialement développé pour décrire la situation des actinides purs et pour améliorer le précédent modèle d'états liés virtuels. Il part de deux bandes d et f dues aux recouvrements d-d et f-f des fonctions d'onde de même nature sur les sites proches voisins. L'avantage de ce modèle par rapport au précédent est que, maintenant, l'hybridation d-f s'introduit naturellement car elle provient du recouvrement entre fonctions d'onde d et f situées sur deux sites proches voisins.

Dans les alliages d'actinides, la nature de l'hybridation d-f est la même : l'hybridation provient du recouvrement entre les fonctions d'onde 5f de l'impureté et les fonctions d'onde d des atomes de transition proches voisins. Le modèle permet donc d'expliquer en première approximation, le lien entre le caractère d de la matrice et l'importance de l'hybridation d-f. En particulier, on peut comprendre ainsi pourquoi lorsque les actinides sont dilués dans le Thorium, comme lorsqu'elles sont à l'état de métaux purs, l'hybridation doit être importante parce que le caractère d est très important au niveau de Fermi, tandis que lorsqu'elles sont dilués dans le Lanthane, où le caractère d est plus faible au niveau de Fermi, l'hybridation doit être plus faible. Ceci explique le magnétisme plus net du Neptunium et du Plutonium dilués dans le Lanthane par rapport au non-magnétisme (ou au magnétisme faible), du Neptunium et du Plutonium purs ou dilués dans le Thorium.

Il n'en reste pas moins que ce modèle reste très descriptif et ne peut expliquer plus avant les situations particulières des diverses matrices, notamment les différences entre les matrices de Pd, La et Y.

Ceci est dû au fait qu'on ne peut appliquer, strictement parlant, ce modèle aux alliages. En effet, ce modèle traite le cas d'une bande 5f alors que dans les alliages dilués d'actinides les électrons 5f forment un état lié virtuel. D'autre part, le modèle possède toujours le même défaut que le précédent : il suppose que la bande d est aussi bien formée des électrons d de la matrice que de ceux de l'impureté et il ne peut décrire les effets spéciaux dus à la modification de la bande d de la matrice par les électrons d de l'impureté.

1. 3. PRESENTATION DU MODELE

1.3.1. Introduction

Nous présentons dans le chapitre II une étude du magnétisme d'une impureté d'actinide diluée dans une matrice de type $A_x B_{1-x}$ où A et B sont deux métaux de transition ; l'actinide est donc toujours considérée en faible concentration, c'est à dire que nous n'étudions pas les effets de concentration de l'actinide. Bien entendu, ce calcul, dans les limites $x = 0$ et $x = 1$ s'applique au cas d'une actinide diluée dans un seul métal de transition.

Dans ce modèle la densité d'états de la matrice de transition $A_x B_{1-x}$ est calculée dans "l'approximation du potentiel cohérent" (CPA) en supposant uniquement un "désordre diagonal", c'est à dire que nous considérons que les bandes d des deux constituants A et B ont la même forme et la même largeur.

Les effets de l'impureté sont introduits en deux temps :

- a) tout d'abord le niveau d de l'impureté modifie localement au site de l'impureté la densité d'états CPA de la matrice ;
- b) le niveau 5f de l'impureté se mélange localement à la bande d par une hybridation V_{df} phénoménologique comme dans la théorie de Moriya des états liés virtuels avec une largeur variable⁽¹⁸⁾. L'interaction coulombienne U_{ff} entre électrons f est traité dans l'approximation de Hartree-Fock et est à l'origine de l'apparition d'un moment magnétique localisé. Cependant, les intégrales de Coulomb U_{dd} et U_{df} ne sont pas considérées pour simplifier le modèle, mais elles pourraient être importantes dans certaines matrices comme par exemple le Palladium.

Les bandes d des deux constituants A et B ont été choisies semi-circulaires et centrées à respectivement ϵ_A et ϵ_B . Les valeurs de ϵ_A et ϵ_B ont été fixées en tenant compte de la population électronique d de chaque constituant. A ce sujet, Van der Rest et al. ⁽¹⁹⁾ ont proposé une méthode "auto-cohérente" pour fixer les niveaux ϵ_A et ϵ_B en fonction de la population des constituants d'origine, mais nous avons vérifié a posteriori que, si le choix de départ est correctement fait, le calcul auto-cohérent n'introduit pas de déplacements importants des énergies.

Les positions respectives ϵ_f et ϵ_d des niveaux 5f et 6d de l'impureté sont fixées aux mêmes positions que dans le métal pur d'actinide. Dans le cas physique des alliages $\frac{x}{x} \text{Th}_{1-x} \text{Ac}$, discuté dans le chapitre II, on a choisi le niveau ϵ_d de l'actinide très proche du niveau d du Thorium et le niveau ϵ_f de l'actinide pour avoir un nombre d'électrons f en principe égal au nombre d'électrons f du métal correspondant. Il reste encore trois paramètres du modèle V_{df} , V_{dd} et U_{ff} et nous avons fait les calculs pour différents choix caractéristiques des actinides.

Ce modèle est plus satisfaisant d'un point de vue théorique, car il considère bien des bandes d pour la matrice et des niveaux atomiques d et f pour l'actinide, et il améliore donc les modèles précédents dans les limites d'un alliage binaire de transition-actinide.

1.3.2. Etude des actinides en impureté dans un métal de transition.

Dans les cas limites $x = 0$ et $x = 1$, notre modèle peut être appliqué à la situation expérimentale décrite en 1. 1. Le modèle est en fait mieux adapté que les précédents, car il décrit la modification de la bande d de la matrice due au niveau d de l'actinide. Cette modification est nota ent importante pour des matrices de transition autres que le Thorium, car on tient compte alors des différentes positions atomiques des niveaux d de la matrice et de l'impureté, ce qui doit être le cas des alliages avec des impuretés d'actinides dans des matrices d'Yttrium, de Lanthane et de Palladium. L'application du modèle à ces cas est discutée dans le chapitre II. En général nous pouvons dire que, à cause de la différence entre les niveaux d de la matrice et de l'actinide, la densité d'états d effective sur le site de l'impureté est plus faible que la densité d'états d de la matrice pour l'énergie du

niveau 5f, ce qui a tendance à favoriser l'apparition du magnétisme.

1.3.3. Extension au cas de matrices de transition désordonnées.

Nous avons vu lors de la revue expérimentale que le magnétisme d'une impureté d'actinide est lié au caractère d de la matrice. On peut ainsi rendre une actinide magnétique ou non en la diluant dans une matrice ou dans une autre. Il est alors tentant d'étudier le comportement magnétique d'une actinide diluée dans une matrice mixte de type $A_x B_{1-x}$ où A et B sont deux métaux de transition, car on peut alors changer le magnétisme de l'actinide en faisant varier le paramètre x. Ainsi on peut obtenir des transitions magnétiques-non-magnétiques en faisant varier x. Le modèle que nous présentons au chapitre II permet de rendre compte de telles situations.

Il n'existe pas actuellement d'expériences sur ce type d'alliages ternaires sauf sur le système $Ti_x Zr_{1-x} Pu$. Elliott et Hill⁽²⁰⁾ ont en effet mesuré la résistivité électrique des alliages $(Ti_x Zr_{1-x})_{0,925} Pu_{0,075}$ et ont trouvé un effet Kondo pour $x < 0,1$. On peut donc penser que la disparition de l'effet Kondo marque la disparition du magnétisme, mais ce point n'est pas établi avec certitude. De plus, notre modèle risque de ne pas s'appliquer à ces alliages, car le Titane et le Zirconium sont dans une même colonne de la classification de Mendeleiev et on doit donc avoir des effets importants de "désordre non diagonal".

Un alliage ternaire très intéressant et pour lequel notre modèle doit bien s'appliquer serait le système $(Pd_x Th_{1-x})Ac$ où l'actinide Ac peut être le Neptunium ou le Plutonium car le comportement magnétique de Np ou Pu est très différent dans le Thorium que dans le Palladium. Par exemple, les alliages $ThPu$ ne sont pas magnétiques, tandis que la susceptibilité magnétique des alliages $PdPu$ suit une loi de Curie-Weiss. Le magnétisme doit donc varier fortement quand on passe continûment de $ThPu$ à $PdPu$. Des expériences sur $(Pd_x Th_{1-x})Pu$ sont actuellement en cours dans le groupe de Crangle⁽²¹⁾.

REFERENCES

- 1) R. Jullien, E. Galleani d'Agliano et B. Coqblin, Phys. Rev. 6, 2139 (1972)
- 2) R. Jullien, E. Galleani d'Agliano et B. Coqblin, J. of Low Temp. Phys. 10, 685 (1973)
- 3) R. Jullien et B. Coqblin, Phys. Rev. B 8, 5263 (1973)
- 4) R. Jullien, Thèse, Université de Paris-Sud (1974)
- 5) L. F. Bates et P. B. Unstead, Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham, 1964, p. 188.
- 6) W. J. Nellis, M. B. Brodsky, H. Montgomery et G. P. Pells, Phys. Rev. B 2, 4590 (1970)
- 7) W. J. Nellis et M. B. Brodsky, J. Appl. Phys. 41, 1007 (1970)
- 8) W. J. Nellis et M. B. Brodsky, Phys. Lett. 32A, 267 (1970)
- 9) H. H. Hill, J. D. G. Lindsay, R. W. White, L. B. Asprey, V. O. Struebing et B. T. Matthias, Physica, 55, 615 (1971)
- 10) J. P. Gatesoupe et C. H. de Novion dans "Proceedings of the Conference on Rare-earths and Actinides", Durham 1971, page 84
- 11) H. H. Hill, R. O. Elliott et W. N. Miner, Colloque du C. N. R. S. n° 180, "Les éléments de terres rares", p. 541
- 12) J. G. Huber, Thèse University of California, San Diego (U. S. A.) et M. B. Maple, J. G. Huber, B. R. Coles et A. C. Lawson, J. Low Temp. Phys. 3, 137 (1970)
- 13) W. J. Nellis et M. B. Brodsky, J. Appl. Phys. 42, 1463 (1971).
- 14) R. O. Elliott et H. H. Hill, J. Less Common Metals 22, 123 (1970)
- 15) J. P. Gatesoupe et C. H. de Novion, Solid State Comm. 9, 1193 (1971)
- 16) R. Jullien, A. A. Gomès et B. Coqblin, Phys. Rev. Lett. 29, 482 (1972)
- 17) F. Brouers, A. V. Vedyayev et M. Giorgino, Phys. Rev. B 7, 380 (1973)
- 18) T. Moriya, Prog. of Theor. Phys. 34, 329 (1965)
- 19) J. Van der Rest, F. Gautier et F. Brouers, J. Phys. F. 5, 995 (1975)
- 20) R. O. Elliott et H. H. Hill dans Plutonium 1970 (W. H. Miner ed.) p. 355
- 21) J. Crangle, Communication privée.

C H A P I T R E I I

UN MODÈLE SIMPLE POUR ÉTUDIER LE MAGNÉTISME D'UNE IMPURETÉ D'ACTINIDE

DANS UNE MATRICE DE TRANSITION DESORDONNÉE

A SIMPLE MODEL FOR STUDYING
THE MAGNETISM OF AN ACTINIDE IMPURITY
IN A DISORDERED TRANSITION HOST

J.R. Iglesias-Sicardi⁺, A.A. Gomès⁺⁺, R. Jullien, B. Coqblin
Laboratoire de Physique des Solides, Bât. 510, Faculté des Sciences, 91405 Orsay, France

and

F. Ducastelle
Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA), 92320 Chatillon, France

Abstract

We present a theoretical model able to describe the occurrence of localized magnetism in disordered systems such as $A_x B_{1-x} Ac$ where A and B are two transition elements and where Ac is an actinide impurity. The disordered host is treated within the C.P.A, the d-level of the actinide impurity creates a Slater-Koster-like d-scattering potential and the f states of the actinide impurity are broadened by the d-f hybridization. The occurrence of magnetic-non magnetic transitions as a function of x is discussed within the Hartree-Fock approximation. In the limiting cases $x = 0$ and $x = 1$, this model improves the previous theories for the magnetism of an actinide impurity in a pure transition host and in the general case it permits some predictions, especially for the system $Pd_x Th_{1-x} Pu$.

I - EXPERIMENTAL INTRODUCTION

In the case of pure actinide metals, magnetism appears only in the middle of the series, i.e. just after Americium. Particularly, pure Uranium, Neptunium and Plutonium metals, which are well known to have a strongly hybridized d-f character at the Fermi level ⁽¹⁾⁽²⁾, are not magnetic in their metallic state. But when these first actinides are diluted in some transition hosts such as Pd, La, Th, Y ... one observes a general increase of the magnetic character of the actinide compared to the case of pure metal ; magnetism may occur for Neptunium and Plutonium impurities and Uranium impurities can present a local spin fluctuations behavior. An extensive review of these experimental results concerning actinide impurities diluted in transition hosts could be found in ref.3. The main experimental results are summarized in table I, where we have reported the effective magnetic moment per actinide atom (in Bohr magnetons) deduced from the Curie-Weiss behavior of the high temperature magnetic susceptibility in the case of Np and Pu diluted in Pd, La, Y and Th. These results have been theoretically discussed in ref. 2 and 3 and it has been shown that the d-character of the host plays an important role, via the d-f hybridization, to determine the f-magnetic character of the impurity. Let us emphasize here that one can obtain a great variety of magnetic behaviors for the actinide impurity by just changing the nature of the transition host. A natural extension of this experimental study would be to investigate the properties of an actinide diluted in a disordered transition

host, i.e. systems such as $A_x B_{1-x} Ac$ where A and B could be two transition elements as those reported in table I and Ac an actinide impurity, for example Np or Pu. The interest of such a disordered host is that, now, the magnetic character of the actinide impurity could be controlled by the concentration parameter x. For example, Pu is non magnetic in Th while it is magnetic in Pd, so that it would be very interesting to study a system such as $Pd_x Th_{1-x} Pu$ because a non-magnetic - magnetic transition is expected to be obtained by just increasing the concentration x in Pd. At our knowledge, such experiments have not yet been performed, but our proposed host $Pd_x Th_{1-x}$ has been already prepared and studied ⁽⁸⁾ and also it is known that Pu can be diluted in both Pd and Th ⁽⁹⁾ separately.

The purpose of the present paper is thus to present a theoretical model able to describe the occurrence of magnetism in such proposed disordered systems: $A_x B_{1-x} Ac$. Moreover, this theoretical model applied for x = 0 and x = 1 will also improve the previous theoretical description of ref.2 and 3 for an actinide impurity diluted in a pure transition host.

TABLE I

Impurity host	Np	Pu
Pd	2,5 B ⁽⁴⁾	1,1 B ⁽⁵⁾
La	?	0,8 B ⁽⁶⁾
Y	1,7 B ⁽⁶⁾	N.M.
Th	0,8 B ⁽⁷⁾	N.M.

Table I : The effective magnetic moment per actinide impurity (in Bohr magnetons) deduced from the Curie-Weiss behavior of the magnetic susceptibility at high temperatures. In each case, we have reported the experimental result for the lowest actinide concentration.

II - THEORETICAL MODEL

The proposed theoretical method is the following :

- (i) First we consider the disordered host as an effective medium, the electronic d- structure of which being described within the C.P.A. ⁽¹⁰⁾
- (ii) We introduce the actinide impurity as a local perturbation on the origin site of this effective medium : its d level creates a local d-potential for the d electrons of the effective medium and its f-level is hybridized with the d states
- (iii) The perturbed medium is described by a Green function which can be evaluated by classical methods
- (iv) We calculate the Green function element G_{oo}^{ff} by use of the Hartree-Fock approximation in order to study the local-f density of states on the impurity site and to discuss the occurrence of f-magnetism on the impurity site
- (v) Then we evaluate the displaced charge in the host due to the actinide impurities in order to strike the general electronic balance.

Let us describe now the different steps of the calculation :

II.1 C.P.A. description of the disordered host

Let us treat the d-electron of the disordered host $A_x B_{1-x}$ within the C.P.A. ⁽¹⁰⁾ ; this method is particularly well appropriate if the difference between the atomic d levels ϵ_A and ϵ_B of the two components A and B is of order their band half-widths. In the first approach, we do not consider the s-p-flat band and we neglect non-diagonal disorder effects, so that we assume that, in the considered crystallographic structure, the pure A and B metals have the same d-band half-width called W. The common shape for the d-densities of states $\rho_d^A(\epsilon)$ and $\rho_d^B(\epsilon)$ is fixed by the dispersion relation ϵ_k :

$$\rho_d^A(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_A - \epsilon_k) = \rho_d^0(\epsilon - \epsilon_A) \quad (1)$$

$$\rho_d^B(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_B - \epsilon_k) = \rho_d^0(\epsilon - \epsilon_B)$$

with

$$\rho_d^0(\epsilon) = \sum_k \rho(\epsilon - \epsilon_k) \quad (2)$$

Within the C.P.A it is assumed that the d-electronic structure of the disordered $A_x B_{1-x}$ system can be described as an effective medium characterized by a concentration and energy dependent self energy $\sigma(z)$. Then the effective medium is described by a Green function, having here a pure d character, the elements of which being given by :

$$g_{ij}^{dd}(z) = \sum_k \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{z - \sigma(z) - \epsilon_k} \quad (3)$$

The diagonal elements $g_{ii}^{dd}(z)$ are independent of the site i and are connected to the Hilbert transform of the unperturbed density of states $\rho_d^0(\epsilon)$ by the formula :

$$g_{ii}^{dd}(z) = g_{oo}^{dd}(z) = F(z - \sigma(z)) \quad (4)$$

where :

$$F(z) = \sum_k \frac{1}{z - \epsilon_k} = \int_{-W}^{+W} \frac{\rho_d^0(\epsilon)}{z - \epsilon} d\epsilon \quad (5)$$

The determination of the complex function $F(z)$ is fixed by the fact that $\text{Im } F(z)$ must be negative for $\text{Im } z$ positive.

The self energy is evaluated self consistently by writing that the mean value of the local t-matrix over all the possible configurations is zero, i.e. :

$$\langle t \rangle = 0 \quad (6)$$

with

$$\langle t \rangle = x \frac{\epsilon_A - \sigma}{1 - (\epsilon_A - \sigma) g_{oo}^{dd}} + (1-x) \frac{\epsilon_B - \sigma}{1 - (\epsilon_B - \sigma) g_{oo}^{dd}(z)} \quad (7)$$

where g_{oo}^{dd} is given by (4), and x the concentration of the A component.

Since the self-energy $\sigma(z)$ is known as a function of z for all concentrations x , all the characteristics of the unperturbed host could be evaluated ; the mean density of d-states is given by :

$$\langle \rho_d^h \rangle = - \frac{1}{\pi} \text{Im } g_{oo}^{dd} \quad (8)$$

and the "partial" A and B-density of states on each site are given by :

$$\rho_{dA}^h = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{g_{oo}^{dd}}{1 - (\epsilon_A - \sigma) g_{oo}^{dd}} \quad (9)$$

$$\rho_{dB}^h = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{g_{oo}^{dd}}{1 - (\epsilon_A - \sigma) g_{oo}^{dd}} \quad (10)$$

They are related with $\langle \rho_d^h \rangle$ through :

$$\langle \rho_d^h \rangle = x \rho_{dA}^h + (1-x) \rho_{dB}^h \quad (11)$$

Some numerical examples will be presented in section IV.

2.2 Introduction of the actinide impurity

Let us now introduce the actinide impurity by just replacing the A (or B) atom located at the origin site by an actinide atom. The actinide atom is characterized by a d-energy level and an f-energy level located at energies ϵ_d and ϵ_f respectively, within the range of energies of the d electrons of the host. The d-level creates a local scattering potential $V_{oo}^{dd} = \epsilon_d - \sigma$ for the d-electrons of the effective medium, due to the difference between the atomic d-level ϵ_d of the actinide impurity and the self-energy σ of the host. Let us emphasize that, at this step, if we just include the d-level of the actinide impurity, one recovers a situation very similar to the Slater-Koster problem⁽¹¹⁾.

In order to introduce the f-level of the actinide impurity, we assume only a two-fold spin degenerate level and we consider the f-f intra-atomic Coulomb repulsion U between two f-electrons of apposite spins on the impurity site. As in the initial Anderson treatment⁽¹²⁾, we treat this Coulomb interaction within the Hartree-Fock approximation so that we consider a self-consistently shifted "effective" position of the f-level :

$$\epsilon_f^\sigma = \epsilon_f + U \langle n_{f;\sigma} \rangle \quad (12)$$

If the mixing with the electrons of the host is not taken into account, the f-electrons of the actinide are described by introducing an extra diagonal f-f element on the impurity site for the Green function $g(z)$ characterizing the unperturbed system :

$$g_{oo}^{ff}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_f^\sigma} \quad (13)$$

Then we consider, as in the Anderson case⁽¹²⁾, that this f level is hybridized with the d electrons by a one-site constant hybridization parameter V_{oo}^{df} . This hybridization is introduced phenomenologically here and the validity of the approach will be discussed hereafter in section III.

2.3 General mathematical treatment

We start from the 'unperturbed' system, which includes both the d electrons of the effective medium and the f electrons of the actinide impurity characterized by the Green function $g(z)$ of matrix elements $g_{ij}^{dd}(z)$ and $g_{oo}^{ff}(z)$ given by (3) and (13), and we consider the local scattering potential caused by the impurity. This potential is represented by a matrix $V = V^{(d)} + V^{(f)}$ which has the matrix elements $V_{oo}^{dd} = \epsilon_d - \sigma$ for the d-part $V^{(d)}$ and the matrix element V_{oo}^{df} and its complex conjugate V_{oo}^{fd} for the f-part $V^{(f)}$. Thus, the "perturbed" system is characterized by a Green function $G(z)$ of elements $G_{ij}^{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = d$ or f), which can be evaluated through the general "exact" matricial equation :

$$G = g + g V G \quad (14)$$

Let us notice very generally that one can solve this problem in two steps by introducing firstly the d atomic level of the actinide impurity, i.e. by solving firstly a Slater-Koster-like problem, and then by introducing its f-level, i.e. by solving an Anderson-like problem. So, one can define an intermediate Green function $\tilde{g}(z)$, which characterizes the effective medium perturbed only by the local d level of the actinide impurity and which is solution of the Slater-Koster problem, i.e. :

$$\tilde{g} = g + g V^{(d)} \tilde{g} \quad (15)$$

Then, one can solve the Anderson-like problem by calculating G from \tilde{g} as in the general Moriya treatment⁽¹⁶⁾ of the Anderson hamiltonian

$$G = \tilde{g} + \tilde{g} V^{(f)} G \quad (16)$$

Equation (15) can be rewritten as :

$$(1 - g V^{(d)}) \tilde{g} = g \quad (17)$$

and it can be easily shown that if we multiply (16) by $1 - g V^{(d)}$ the system (15)-(16) is strictly identical to equation (14). The proposed two-step method, i.e. solving an Anderson-like problem on a Slater-Koster problem is strictly identical to the direct general method described by equation (14). This remark will be very useful to analyze the results that we will obtain in the following.

2.4 Calculation of G_{oo}^{ff} and occurrence of the f-magnetism

Taking the matrix elements of (14) yields :

$$G_{oo}^{ff} = g_{oo}^{ff} + g_{oo}^{ff} V_{oo}^{fd} G_{oo}^{df} \quad (18)$$

$$G_{oo}^{df} = g_{oo}^{dd} V_{oo}^{dd} G_{oo}^{df} + g_{oo}^{dd} V_{oo}^{df} G_{oo}^{ff} \quad (19)$$

Eliminating G_{oo}^{df} yields :

$$G_{oo}^{ff} = \frac{g_{oo}^{ff}}{1 - |V_{oo}^{df}|^2 \tilde{g}_{oo}^{dd} g_{oo}^{ff}} \quad (20)$$

with

$$\tilde{g}_{oo}^{dd} = \frac{g_{oo}^{dd}}{1 - V_{oo}^{dd} g_{oo}^{dd}} \quad (21)$$

The expression (21) could have been also derived directly from (15) so that \tilde{g}_{oo}^{dd} describes the local Green-function element on the impurity site obtained in the Slater-Koster problem : i.e. when we introduce only the d level of the actinide impurity. Moreover, the expression (20) is identical to the Moriya result of an impurity hybridized with a given band except that here the considered band is described by \tilde{g} . More precisely, the expression (20) can be written again as :

$$G_{oo}^{ff}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_f^\sigma - |V_{oo}^{df}|^2 \tilde{g}_{oo}^{dd}(z)} \quad (22)$$

and the local f-density of states on the impurity site is given by :

$$\rho_f(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{oo}^{ff}(\epsilon) \quad (23)$$

The density of states (23) is generally characteristic of a pseudo f-"virtual bound state" located at the energy ϵ_o^σ solution of the equation in ϵ :

$$\varepsilon - \varepsilon_f - |V_{oo}^{df}|^2 \text{Real } \tilde{g}_{oo}^{dd}(\varepsilon) = 0 \quad (24)$$

The half-width of this virtual bound state is directly proportional to the local d-density of states on the impurity site $\tilde{\rho}_d(\varepsilon_o^\sigma)$ obtained for $\varepsilon = \varepsilon_o^\sigma$ in the Slater-Koster-like problem :

$$\tilde{\rho}_d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } \tilde{g}_{oo}^{dd}(\varepsilon) \quad (25)$$

Here also, as in the general Moriya treatment⁽¹⁶⁾, if ε_o^σ does not lie inside the d-energy spectrum of the host one obtains a bound state with an occupation number equal to $\frac{1}{1 - |V_{oo}^{df}|^2 \text{Real } \frac{\partial \tilde{g}_{oo}^{dd}}{\partial z}(\varepsilon_o^\sigma)}$ and then $\rho_f(\varepsilon)$ contains a δ -function.

$$\frac{1}{1 - |V_{oo}^{df}|^2 \text{Real } \frac{\partial \tilde{g}_{oo}^{dd}}{\partial z}(\varepsilon_o^\sigma)}$$

Taking care of the bound states, if there are any, the self-consistent equation giving $\langle n_{f\sigma} \rangle$ as a function of $\langle n_{f-\sigma} \rangle$ can be written as :

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im } G_{oo}^{ff}(z) dz \quad (26)$$

where ε_F is the Fermi energy. Equation (26) is not simple to handle mathematically since the integration over the energies is not easy due to the presence of the complex function $\tilde{g}_{oo}^{dd}(z)$ depending on z directly and through the z -dependence of the self energy $\sigma(z)$ determined by the C.P.A. equation. So, equation (26) has been solved here only in some numerical examples as those presented in section IV.

2.5 Change in the d-density of states of the host

Let us compute the change in the d-density of states of the host $\Delta\rho_d^h(\varepsilon)$ due to the presence of the actinide impurity. In a rigorous calculation, it would be necessary to account for the polarisation $\delta\sigma$ of the self-energy σ caused by the impurity : $\delta\sigma$ is proportional to the impurity concentration and leads thus to an a priori non negligible contribution to this change. This exact calculation is presented in appendix 1 but, since the introduction of $\delta\sigma$ does not modify greatly the different numerical results, we present here the calculation of $\Delta\rho_d^h(\varepsilon)$ with neglecting this self-energy polarisation.

The Green function element G_{ii}^{dd} is evaluated from (14) :

$$G_{ii}^{dd} = g_{ii}^{dd} + g_{io}^{dd} V_{oo}^{dd} G_{oi}^{dd} + g_{io}^{dd} V_{oo}^{df} G_{oi}^{fd} \quad (27)$$

$$G_{oi}^{dd} = g_{oi}^{dd} + g_{oo}^{dd} V_{oo}^{dd} G_{oi}^{dd} + g_{oo}^{dd} V_{oo}^{df} G_{oi}^{fd} \quad (28)$$

$$G_{oi}^{fd} = g_{oo}^{ff} V_{oo}^{fd} G_{oi}^{dd} \quad (29)$$

Eliminating G_{oi}^{dd} and G_{oi}^{fd} yields :

$$\sum_i \Delta G_{ii}^{dd} = \sum_i (G_{ii}^{dd} - g_{ii}^{dd}) = \left(\sum_i g_{io}^{dd} g_{oi}^{dd} \right) \frac{V_{oo}^{dd} + |V_{oo}^{df}|^2 g_{oo}^{ff}}{1 - (V_{oo}^{dd} + |V_{oo}^{df}|^2) g_{oo}^{dd}} \quad (30)$$

It is interesting to rewrite this expression under the following form :

$$\sum_i \Delta G_{ii}^{dd} = \left(\sum_i g_{io}^{dd} g_{oi}^{dd} \right) \frac{V_{oo}^{dd}}{1 - V_{oo}^{dd} g_{oo}^{dd}} + |V_{oo}^{df}|^2 \left(\sum_i \tilde{g}_{io}^{dd} \tilde{g}_{oi}^{dd} \right) \frac{g_{oo}^{ff}}{1 - |V_{oo}^{df}|^2 \tilde{g}_{oo}^{dd} g_{oo}^{ff}} \quad (31)$$

where :

$$\tilde{g}_{io}^{dd} = \frac{g_{io}^{dd}}{1 - V_{oo}^{dd} g_{oo}^{dd}} \quad \tilde{g}_{oi}^{dd} = \frac{g_{oi}^{dd}}{1 - V_{oo}^{dd} g_{oo}^{dd}} \quad (32)$$

are precisely green function elements of $\tilde{g}(z)$ as they could have been derived from (15).

In expression (31) the first term is the change due to the introduction the impurity d level and has the form obtained in the Slater Koster problem :

$$\left(\sum_i \Delta G_{ii}^{dd} \right) (d) = \left(\sum_i g_{io}^{dd} g_{oi}^{dd} \right) \frac{V_{oo}^{dd}}{1 - V_{oo}^{dd} g_{oo}^{dd}} \quad (33)$$

The second term of (31), which is proportional to $|V_{oo}^{df}|^2$, represents the change in the d-density of states of the host when we introduce the f level ; so it takes the form previously obtained by Moriya⁽¹⁶⁾ for the Anderson hamiltonian where the band is then described by $\tilde{g}(z)$:

$$\left(\sum_i \Delta G_{ii}^{dd} \right) (f) = |V_{oo}^{df}|^2 \left(\sum_i \tilde{g}_{io}^{dd} \tilde{g}_{oi}^{dd} \right) \frac{g_{oo}^{ff}}{1 - |V_{oo}^{df}|^2 \tilde{g}_{oo}^{dd} g_{oo}^{ff}} \quad (34)$$

Thus, the total change $\Delta\rho_d^h(\epsilon)$ of the density of states of the host appears as the sum of two terms $\Delta\rho_d^{h(d)}(\epsilon)$ and $\Delta\rho_d^{h(f)}(\epsilon)$:

$$\Delta\rho_d^h(\epsilon) = \Delta\rho_d^{h(d)}(\epsilon) + \Delta\rho_d^{h(f)}(\epsilon) \quad (35)$$

These two contributions being respectively given by :

$$\begin{aligned} \Delta\rho_d^{h(d)}(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\sum_i \Delta G_{ii}^{dd}(d)) \\ \Delta\rho_d^{h(f)}(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\sum_i \Delta G_{ii}^{dd}(f)) \end{aligned} \quad (36)$$

In practice, for numerical calculations we will use the following identity :

$$\sum_i g_{io}^{dd} g_{oi}^{dd} = -\frac{\partial g_{oo}^{dd}}{\partial(z-\sigma)} = -F'(z-\sigma) \quad (37)$$

where $F'(z)$ represents the derivative of $F(z)$ defined by (5).

When we will deal with the balance of electrons, we will have to integrate the formulae (36) up to the Fermi level. Let us notice that there is no Friedel-sum rule here because we have neglected the self energy polarisation $\delta\sigma$. It is shown in appendix 1 that the Friedel sum rule is recovered when $\delta\sigma$ is accounted for.

III - DISCUSSION OF THE APPROXIMATION

Before presenting the numerical results in some quantitative examples, let us sketch and discuss the more important approximations of the preceding theoretical approach :

(i) We do not consider the s-p band and consequently all the hybridization between this band and the d or f states. This approximation is certainly well justified here because we study only the occurrence of f- magnetism which originates from the large f density of states on the impurity site.

(ii) We have neglected all kinds of non-diagonal disorder, either inside the host or between the impurity d level and its nearest neighbours. This approximation is obviously very crude and restricts the applicability of the preceding calculations, because it implicitly assumes the same half-width for the d bands of the A

and B components and also for the d-band of the actinide in the same crystallographic structure.

We would have been able to introduce the non-diagonal disorder in the host and describe by a second self-energy the random value of the d-d transfer integrals between two nearest neighbours of the host as proposed by Brouers et al⁽¹³⁾ ; but now there would be two self-consistent equations to be solved numerically. Moreover, to be consistent, we would have been obliged to include also non-diagonal elements for the impurity d- scattering potential $V^{(d)}$ coming from the difference between the nearest neighbour d-d transfer integrals involving the impurity site and the second "non-diagonal" self-energy.

(iii) We have introduced the d-f hybridization by use of an intra-atomic phenomenological parameter V_{oo}^{df} . In fact, it has been previously noted that there is no direct one-body ultra-atomic d-f hybridization on the impurity site for symmetry arguments⁽²⁾ and that the d-f hybridization comes from the overlap between the f-wave function centered on the actinide site and the d-wave function of the host centered on its nearest neighbours. Then, a more exact approach would be to consider V_{ol}^{fd} and V_{lo}^{df} parameters where l is a nearest neighbour of the impurity located at the origin O . The one site approximation used here corresponds to the assumption of a k -independent V_{ol}^{fd} parameter⁽²⁾, while a more exact method would have given a k -dependent hybridization parameter. However, taking into account a realistic d-f hybridization needs the introduction of the exact degeneracy of the f-level, which has been not considered here. Moreover, using a non-local d-f hybridization would modify slightly the simple result described by formula (20) : the expression of G_{oo}^{ff} would not be directly connected to the local Slater-Koster density of states on the impurity site but more exactly to a local average due to the V_{df} mixing with the nearest neighbours.

(iv) Local environment effects, such as those introduced by Brouers et al⁽¹⁷⁾ to improve the C.P.A. method, have not been considered here. Let us notice that if the d-f hybridization depends drastically on the nature of the different components A or B of the alloy, it is important to consider such local environment effects. A first approach, which could be simply included in the preceding mathematical treatment would be to consider an "effective" concentration dependent d-f hybridization $V_{oo}^{df} = x V_{oo}^{df(A)} + (1-x) V_{oo}^{df(B)}$. This approximation is not consistent with the C.P.A. where the averages are taken on the Green functions only, but however it could give a first simplified improvement.

(v) The position of the energy levels : $\epsilon_A, \epsilon_B, \epsilon_d, \epsilon_f$ are here considered as phenomenological starting parameters of the problem ; in fact, it is known that they could be self-consistently shifted by considering screening effects due to charge transfers and they could depend on concentration x . In the following numerical examples, the positions $\epsilon_A, \epsilon_B, \epsilon_d, \epsilon_f$ will be chosen a priori, in a way consistent with ϵ_F in order to obtain the values for both the numbers of d and f electrons.

(vi) In order to study the occurrence of f-magnetism on the impurity site we have neglected the d-d and d-f correlations, and the orbital degeneracy of the f level ; so, we have retained only the intra-atomic f-f- Coulomb correlation U which is treated here within the Hartree-Fock approximation. We could introduce the orbital degeneracy of the f level but the self-consistent equation would be much more tricky⁽¹⁵⁾. So, within the present crude assumption for the f-level we cannot discuss the orbital contribution to the f-magnetism which is certainly important in actinides and especially in Neptunium which corresponds to the half filling of the first $j = 5/2$ f level⁽³⁾.

(vii) Finally, let us point out that we have restricted ourselves to the case of a small concentration in actinide impurity. The effect of the actinide concentration could however be described by use of a simple extension of the C.P.A method for the ternary alloy, as sketched in Appendix 1.

IV - EXAMPLES OF NUMERICAL RESULTS.

4.1 A simplified model for the calculations

To illustrate the preceding theoretical approach we have chosen to perform numerical calculations in a simplified case. Instead of taking a real ϵ_k dispersion relation, as that obtained for example in the tight binding approximation, we have chosen an "a priori" band shape for both the pure A and B metals. In the following numerical examples we have taken "parabolic" bands described by :

$$\rho_d^o(\epsilon) = \frac{3}{4W} \left(1 - \left(\frac{\epsilon}{W} \right)^2 \right) \quad (38)$$

With that choice, the complex function $F(z)$ takes the following analytical form :

$$F(z) = \frac{3}{4W^3} \left(2zW + (W^2 - z^2) \ln \frac{z+W}{z-W} \right) \quad (39)$$

where the right determination of the complex logarithm gives $\text{Im}F(z) < 0$ for $\text{Im } z > 0$.

The example given by (38) is useful to discuss the general physical results, but indeed cannot describe effects bounded to details of the d-band shape. Improvements could be obtained by use of "interpolation schemes" (18) for the description of the real bands.

Let us recall the different parameters of the model :

W : the common half-width of the d-band of pure A and B metals

ϵ_A and ϵ_B : the energy positions of the atomic d levels of A and B respectively

ϵ_d and ϵ_f : the energy positions of the atomic d and f levels of the actinide impurity

$|V_{oo}^{df}|$: the hybridization parameter

U : the f-f Coulomb repulsion parameter.

The calculations have been performed in four steps :

(i) First, we have solved the C. P. A. equation (6), i. e. we have determined for each concentration x of the A component the complex energy $\sigma(z)$ as a function of z .

(ii) Second, we have determined the f-density of states ρ_f for a given value of ϵ_f^σ by calculating the green function element G_{ff}^{ff} .

(iii) Third, we have solved the self-consistent equation (26) in order to determine $\langle n_{f\sigma} \rangle$ and $\langle n_{f-\sigma} \rangle$ as a function of the position of the Fermi level ϵ_F and we have studied the occurrence of magnetic solutions $\langle n_{f\sigma} \rangle \neq \langle n_{f-\sigma} \rangle$

(iv) Fourth, we have fixed the position of the Fermi level by assuming the constancy of the total number of f electron

Let us present now the details of the calculations and the results in two numerical examples a) and b) corresponding to the following sets of parameters :

$$\begin{aligned}
 \text{case a) } & \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{W} = 0.8 \quad \frac{\epsilon_d - \epsilon_B}{W} = 0.05 \quad \frac{\epsilon_d - \epsilon_f}{W} = 0.5 \quad \frac{V_{df}}{W} = 0.35 \quad \frac{U}{W} = 0.3 \\
 \text{case b) } & \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{W} = 1.125 \quad \frac{\epsilon_d - \epsilon_B}{W} = 0 \quad \frac{\epsilon_d - \epsilon_f}{W} = 0.35 \quad \frac{V_{df}}{W} = 0.4 \quad \frac{U}{W} = 0.3
 \end{aligned} \tag{40}$$

4.2 Solution of the C. P. A. equation, description of the host

The equation (6) has been solved by an iterative method⁽¹⁹⁾, $\sigma(z)$ being determined as the limit of the following series :

$$\sigma_{n+1} = \sigma_n + \frac{\langle t_n \rangle}{1 + g_{00}^{dd(n)} \langle t_n \rangle} \quad (41)$$

At each step n of the iterative process expressions of $\langle t_n \rangle$ and $g_{00}^{dd(n)}$ are calculated from (7) and (4) by use of σ_n instead of σ . Starting from a given value, for example $\sigma_0 = x \epsilon_A + (1 - x) \epsilon_B$; this method converges very rapidly except near the d-band edges.

In fig. 1a) and fig. 1b) we have plotted, as a function of energy for different x values, the mean d-density of states of the host $\langle \rho_d^h \rangle$ for respectively the cases a) and b). One can see on these figures the effect of increasing concentration typical of the C. P. A. method, since in both examples $\epsilon_B - \epsilon_A$ is of order W . The density of states has two humps, one centered approximately at ϵ_B and the second one centered approximately at ϵ_A . When x increases, the first hump, which is equal to the density of states of the pure B metal for $x = 0$, decreases, while the second hump increases to finally become equal to the density of states of the pure A metal for $x = 1$. The first hump corresponds to a mixed density of states with a predominant B character, while the second hump corresponds to a mixed density of states with a predominant A character. This last point could be quantitatively precised by studying the partial density of states $\rho_{dA}^h(\epsilon)$ and $\rho_{dB}^h(\epsilon)$ given by (9) and (10). Let us remark that, when $\epsilon_B - \epsilon_A < W$ (case (a)), the two humps are always overlapping, while, when $\epsilon_B - \epsilon_A > W$ (case (b)), a gap exists between the two humps for all x (different from 0 and 1). The existence of a gap is matter of discussion since the s-p band has not been taken into account and since moreover the C. P. A. treatment overestimates the band edge effects. However, a very small density of states is expected in the energy range where the C. P. A. gap occurs, which will be important for the study of the impurity f-magnetism, as we will see later on.

4.3 The local f-density of states on the actinide impurity

Practically, the density of state $\rho_f(\epsilon)$ has to be evaluated for several values of the shifted position of the f-level of the actinide impurity

$$\epsilon_f^\sigma = \epsilon_f + U \langle n_f^{-\sigma} \rangle \text{ in order to solve the self-consistent equation (26).}$$

But here, we would like to show only the shape of the f-band and we have thus chosen given values of ϵ_f^σ in both examples a) and b) , i. e. :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_d - \epsilon_f^\sigma}{W} &= 0.35 && \text{for case a)} \\ \frac{\epsilon_d - \epsilon_f^\sigma}{W} &= 0.2 && \text{for case b)} \end{aligned} \tag{42}$$

Before presenting the results for $\rho_f(\epsilon)$, let us present the results for the Slater-Koster d-density of states on the actinide impurity $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$, i. e. the local density of states on the impurity site when we introduce only the d level of the actinide impurity. $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ is calculated from (25) and (21) with $V_{oo}^{dd} = \epsilon_d - \sigma$. The results for $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ are reported in fig. 2a) and 2b). Since in the two cases (a) and (b) we have chosen ϵ_d near ϵ_B , the results for $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ correspond roughly to those that we would have obtained for the B partial density of states $\rho_{dB}^h(\epsilon)$. When $x = 0$, $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ is very similar to $\rho_B(\epsilon)$; then, when x increases the mean value of the real part of the self-energy decreases, going from ϵ_B to ϵ_A ; so, the Slater-Koster potential $V_{oo}^{dd} = \epsilon_d - \sigma$ increases, which shifts the local density of states $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ towards larger energies and yields a more pronounced peak. Finally, when $x = 1$, in our numerical examples, the Slater-Koster potential becomes sufficiently large to give a bound state, i. e. a δ -function, located above the d-band of the host. For all x values, one observes that $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ is important in the energy range where $\langle \rho_d^h \rangle$ has essentially a B character while it remains very small when $\langle \rho_d^h \rangle$ has essentially a A character, because here we have chosen ϵ_d of order ϵ_B . If we had chosen for example ϵ_d of order $\frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2}$, we would have observed two humps of the same importance in $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$.

The results for $\rho_f(\epsilon)$ are reported in fig. 3a) and 3b). According to

formula (22), one obtains in general a f virtual bound state located at ϵ_0^σ given by (24). The shift observed between ϵ_0^σ and ϵ_f^σ is due to the real part of g_{00}^{dd} which is the Hilbert transform of $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ and this shift is more important near the band edges. Similarly, the half-width of the f-virtual bound state is directly connected to $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$. So the knowledge of $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ is very useful to understand the behavior of $\rho_f(\epsilon)$. One can, therefore, understand very easily the rapid change occurring between $x = 0.2$ and $x = 0.4$ in the intensity of the peak of $\rho_f(\epsilon)$. This change occurs when the position of the f-level comes from a region corresponding to a large $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ density of states (i. e. where $\langle \rho_d^h \rangle$ has a predominant B character) to a region corresponding to a small $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ density of states (i. e. where ρ_d^h has a predominant A character). Roughly speaking, this change occurs when the kink between the two humps in figure 1a) or the gap of figure 1b) come near ϵ_f^σ . Moreover, in the case b), where ϵ_0^σ lies in the gap, i. e. here for $x = 0.6$, one obtains a real f-bound state i. e. a δ -function for $\rho_f(\epsilon)$ located in the gap.

4.4 Occurrence of f-magnetism on the impurity site.

In the preceding examples, a rapid increase of the $\rho_f(\epsilon)$ peak occurs between $x = 0.2$ and $x = 0.4$. So, we can hope to obtain non-magnetic-magnetic transitions with increasing x , for an appropriate value of the f-f coulomb repulsion U . For the $U = 0.3 W$ value chosen here, the transition occurs in both cases a) and b). In a first step, we have solved the self consistent ^{equation} (26) for different values of the Fermi level ϵ_F . Equation (26) has been solved numerically, which means that the f-density of states has been calculated and integrated up to ϵ_F for different values of $\epsilon_f^\sigma = \epsilon_f + U \langle n_{f\uparrow} \rangle$. In fact, a slightly different numerical method which is explained in Appendix 2 has been used to solve this equation in our last calculations.

To discuss the results of the self-consistent equations, we have plotted in figures 4a) and 4b) the f-magnetic moment (in Bohr magneton units) defined by :

$$M = \langle n_{f\uparrow} \rangle - \langle n_{f\downarrow} \rangle \quad (43)$$

as a function of ϵ_F . In both cases a) and b), one observes that for $x \geq 0.4$ magnetism can occur in a given range of ϵ_F . The square curves obtained for $x = 0.4$

and $x = 0.5$ in the case b) correspond to the presence of a f-bound state. However, even in this case, the transition from non-magnetism to magnetism obtained under a change of ϵ_F is always a second-order one, as in the classical Anderson case of a spin degenerate f-level. We have never obtained a first-order transition in our numerical examples.

4.5 Determination of ϵ_F .

In order to give a plot of the magnetic moment as a function of the host composition x for a given actinide impurities, we have to determine the Fermi level for each value of x . A reasonable method consists in neglecting the d-f transfer and in writing the electronic balance only for the f electrons. The equation determining ϵ_F is then :

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\rho_f(\epsilon) + \Delta\rho_d^{h(f)}(\epsilon)) d\epsilon = N_f \quad (43)$$

where N_f is the total number of f-electrons for the considered actinide and $\Delta\rho_d^{h(f)}(\epsilon)$ is given by (36). In fact, to perform this determination for a given actinide, it would have been useful to introduce the exact degeneracy of the f level, but here, we have taken only a two-fold spin-degenerate f level. The curves presented in fig. 5a) and 5b) give a plot of M versus x with $N_f = 1$ in formula (43) which could correspond to an actinide with a half-filled f-level. Indeed, the parameters have been chosen to yield a non magnetic-magnetic transition with x , but nevertheless one observes on fig. 5a) and 5b) that the transition, which is however a second order one, is relatively abrupt. Moreover, in the case b), the magnetic moment does through a maximum because of the presence of the gap. In both cases, the abruptness of the transition between non-magnetism to magnetism is due to pure C. P. A. effects ; it occurs when the kink of $\langle \rho_d^h \rangle$ (or the gap in the case b)) crosses approximately the ϵ_f^σ value. The transition is here sharp because ϵ_d is close to ϵ_B in our examples ; however, for ϵ_d of order $\frac{\epsilon_B + \epsilon_A}{2}$, magnetism could never occur or, if so, with a less abrupt transition.

V - APPLICATION TO EXPERIMENTS.

5.1 Limiting cases $x = 0$ and $x = 1$.

Before discussing the general case of a disordered host $A_x B_{1-x}$ let us discuss

the limiting cases $x = 0$ and $x = 1$. In this limit, the preceding model can describe the magnetic behavior of an actinide impurity dissolved in a given pure transition host. The corresponding experiments have been already presented in ref. 3 and are summarized in table I. It would be interesting to compare the present model in its zero concentration limit, with the previous theoretical approaches of ref. 2. These theoretical approaches started either from two d and f virtual bound states⁽³⁾ or from two hybridized d and f bands⁽²⁾. In the last case a more realistic next neighbour d-f hybridization was also introduced. The main conclusion was that the magnetism of the actinide is directly connected with the d character of the host and that it is inhibited via the d-f hybridization when the d character of the host is large enough at the Fermi level.

The present model improves these previous theoretical approaches in different ways : first, it considers an f virtual bound state lying in a d-band, so that it is more justified a priori than two virtual bound states or two bands. Second, in the previous approach of ref. 2, we have completely neglected the local modification of the d-band structure due to the presence of the d-level of the actinide impurity ; this approximation assumes in fact that the d-band of the host is very similar to the d-band of the pure actinide or, with the present notations, that $\epsilon_d \approx \epsilon_A$, if ϵ_A designs the atomic d level of the host. This assumption can be justified if the d-bands and their occupation numbers are roughly the same for the host and for the actinide.

We will discuss now the application of the present model to the physically known cases of thorium, yttrium or lanthanum - and palladium - based alloys. Any way, this discussion is certainly greatly oversimplified and qualitative, because we consider here only the diagonal effects and neglect the non-diagonal ones ; so, the present discussion will improve the preceding models⁽²⁾⁽³⁾ essentially in the case of Pd-based alloys where diagonal effects are certainly important.

Let us discuss now the different cases :

i) Thorium host. Thorium is expected to have a d band similar to that of other actinides and the approximation $\epsilon_d \approx \epsilon_A$ can be justified in this case. So $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$, which is similar to the d-density of states of the host, is large under the actinide f-level, as it is in pure actinide metals. This could explain the

non magnetism of ThPu and the very small magnetic moment of ThNp, essentially as previously explained ⁽²⁾⁽³⁾.

ii) Lanthanum and Yttrium hosts. If diagonal effects are only taken into account ϵ_d has to be chosen smaller than ϵ_A , since Lanthanum and Yttrium have only d-electron. So, $\rho_d(\epsilon)$ is larger at ϵ_f^σ and consequently the f-magnetism weaker than in the Thorium case. This point, which disagrees with experiment, shows clearly that non-diagonal effects are important to treat this case, as it is expected. Physically, as in ref. 2, one can say that, if the d-wave functions of Y and La are more localized than the 6d wave function of Th, the effective d-f hybridization would be probably smaller leading to a general increase of the magnetic moment for the actinide impurity in these hosts compared to the case of a Thorium-host or to the pure actinide case.

iii) Palladium host. The d-band width of Palladium is certainly different from that of an actinide, but now there is a so large difference of energy that we can in a first approximation consider only the diagonal effects. In the case of a Palladium host, the energy level ϵ_d of the actinide lies much above the energy level ϵ_A of the host. If we assume that the d-bands of Palladium and of the actinide have the same half-width W and if we take the parabolic band-shape used in the numerical computations, we have chosen $\frac{\epsilon_d - \epsilon_A}{W} \approx 1.125$ and $\frac{\epsilon_F - \epsilon_A}{W} \approx 0.7$ in order to have the right occupation numbers in each case, i. e. 0.95 for Pd (0.5 holes for ten places) and 0.2 for the actinide (2 electrons for ten places). So, we obtain exactly the case $x = 1$ of figures 2b) and 3b) : $\epsilon_d - \epsilon_A$ is here so large that $\rho_d(\epsilon)$ is very small near the Fermi level and consequently near the f level. This can explain the large magnetism observed for Np and Pu in a Palladium host.

So, the present model, in its zero concentration limit, gives a somewhat better description of the magnetic behavior of actinides diluted in a transition host compared with the previous theoretical approaches ⁽²⁾⁽³⁾. It is especially more justified in the case of a Palladium host where clearly we cannot neglect the local modification of the d-density of states due to the presence of the d-level of the actinide.

5.2 General case.

The only studied system of the type $\frac{A}{x} \frac{B}{1-x} \text{Ac}$ is, at our knowledge, the

system $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})_{0.925}\text{Pu}_{0.075}$ ⁽²⁰⁾ ; but, these experiments cannot be accounted for by our model because Titanium and Zirconium are in the same column of the periodic table, leading to negligible diagonal effects.

So, let us discuss here some theoretical predictions in realistic cases. One good disordered host built with transition elements of Table I would be $\text{Pd}_x\text{Th}_{1-x}$, since there are large diagonal disorder effects between Pd and Th and since moreover the two limiting cases $x = 0$ and $x = 1$ are well described, as previously shown.

The numerical example described by the case b) has been chosen to fit the best with the approximation of the model, the physical case of $\text{Pd}_x\text{Th}_{1-x}$. In fact in case b), if we take the Fermi level in order to have $\frac{\epsilon_F - \epsilon_A^x}{W} \approx 0.7$, the total numbers of A (= Pd) and B (= Th) electrons as deduced from the integration of ρ_{dA}^h and ρ_{dB}^h up to ϵ_F are given by :

$$n_{dA}^h \approx 0.9 \quad n_{dB}^h \approx 0.2 \quad \text{for } x = 0$$

$$n_{dA}^h \approx 0.94 \quad n_{dB}^h \approx 0.14 \quad \text{for } x = 1$$

These numbers of electrons are varying with x because of the approximation of taking fixed and x -independent ϵ_A and ϵ_B values. The charge transfers are, nevertheless, not very important. If we multiply these number by 10 in order to take into account the total degeneracy of the d-band, we obtain d occupation numbers fitting relatively well the experimental ones, i. e. 9.5 d-electron for Pd and 2 d-electrons for Th.

Moreover in the numerical example b), the parameters used for the actinide impurity seem consistent with those of the matrix : we have taken $\epsilon_d = \epsilon_B$, i. e. a d-atomic level of the actinide impurity lying near the d atomic level of Thorium and also an effective position ϵ_f for the f level giving the right position for the Fermi level ϵ_F in order to fit the number of d-electron of the host. Finally, if we choose the reasonable value $W \approx 2$ eV for the d-band half width, one has for the other parameters chosen in example b) :

$$\epsilon_B - \epsilon_A \approx 2.25 \text{ eV} \quad \epsilon_d - \epsilon_f \approx 0.7 \text{ eV} \quad |V_{00}^{df}| \approx 0.7 \text{ eV} \quad U \approx 0.6 \text{ eV}$$

These parameters could be changed slightly without modifying greatly the physical results. Nevertheless, the set of parameters appears to be reasonable : First the distance $\epsilon_d - \epsilon_f$ is relatively small and typical of what it would be in a pure actinide metal. Second, if the f-band half-width in a pure actinide metal is assumed to be of order 0.2 eV⁽²⁾, the value chosen for $|V_{oo}^{df}|$ lies near the square root of the product of the d- and f- band half-widths in a pure actinide, as in reference 2. Third U can be small because it has been certainly reduced by correlation effects with respect to its atomic value.

Another point to comment concerns the determination of ϵ_f in paragraph 4.5. We have considered a two-fold spin-degenerate f-level and we have plotted the curve of fig. 5 b by assuming $N_f = 1$, which corresponds to an half filled f-level. In real cases, it is expected that the large spin-orbit coupling splits the f-level into two levels corresponding to $j = 5/2$ and $j = 7/2$ ⁽³⁾, so that the results presented in fig. 5 b would represent the case of an actinide located at the top of the first $j = 5/2$ level, i. e. Neptunium. Nevertheless, in the case of Plutonium, it suffices to choose a slightly larger N_f value, leading to the same qualitative results for the magnetization versus x curve. Indeed, the application of the present model to $(Pd_x Th_{1-x})Ac$ systems (where Ac = Np or Pu) could be only qualitative in absence of experiments. But, however, we suggest to perform magnetic measurements in these systems, because a rapid change in the magnetic properties is expected to occur with increasing x : a rapid jump of the magnetic moment occur in the Neptunium case while an abrupt non magnetic-magnetic transition would occur in the Plutonium case.

5.3 Conclusion.

So, the theoretical model presented here to describe the occurrence of magnetism for an actinide diluted in a disordered transition host $A_x B_{1-x}$ improves the previous theoretical approaches in the limiting cases $x = 0$ and $x = 1$ of a pure transition host and yields some theoretical predictions in the general case. In the case of Pu or Np dissolved in $Pd_x Th_{1-x}$, it is predicted an important effect with increasing x due to a rapid change in the d character of the host.

Acknowledgments. One of us (J. R. I. S.) would like to express their thanks to the Laboratoire de Physique des Solides (Orsay) for hospitality during this work.

APPENDIX 1

Sum rule in a complete CPA treatment.

A fully consistent CPA treatment of the problem of an actinide impurity embedded in a transitional binary alloy would be the following. Let $\epsilon_d^{A(B, Ac)}$ and $\epsilon_f^{A(B, Ac)}$ be the d and f levels of the elements A, B, Ac whose concentrations are $x(1-c)$, $(1-x)(1-c)$ and c respectively. We also introduce (local) hybridizations $\gamma^{A(B, Ac)}$. At the end of the calculation, we shall set $\epsilon_f^{A(B)} = \epsilon_f = +\infty$, $\epsilon_f^{Ac} = \epsilon_f$, $\gamma^{A(B)} = 0$, $\gamma^{Ac} = v_{00}^{df}$ and study the limit $c \rightarrow 0$.

We have, therefore, the problem of a ternary disordered alloy characterized by a local potential (neglecting off-diagonal randomness) \widehat{V} which is conveniently represented as a 2×2 matrix on each site :

$$\widehat{V} = \sum_i \widehat{V}_i$$

$$\widehat{V}_i = P_i \begin{pmatrix} \epsilon_i & \gamma_i \\ \gamma_i & \epsilon_{f,i} \end{pmatrix} P_i \quad (A. 1)$$

where ϵ_i , $\epsilon_{f,i}$, γ_i take values $\epsilon^{A(B, Ac)}$, $\epsilon_f^{A(B, Ac)}$, $\gamma^{A(B, Ac)}$ depending on the occupation of site i , and P_i is the projector onto the space of the atomic d and f states centred on site i . We can apply the CPA method to this problem and define an effective potential $\widehat{\Sigma} = \sum_i \widehat{\Sigma}_i$ which is site-diagonal :

$$\widehat{\Sigma}_i = P_i \begin{pmatrix} \sigma_d & \Gamma \\ \Gamma & \sigma_f \end{pmatrix} P_i \quad (A. 2)$$

This potential is determined as usual by the CPA condition $\langle t \rangle = 0$, i. e.

$$\langle (\widehat{V}_i - \widehat{\Sigma}_i) (1 - \widehat{F}(\widehat{V}_i - \widehat{\Sigma}_i))^{-1} \rangle = 0 \quad (A. 3)$$

where \widehat{F} is the local Green function.

When $c \rightarrow 0$, we find of course that σ_d is given by its value for the binary alloy $A_x B_{1-x}$, whereas $\Gamma \rightarrow 0$ and $\sigma_f \rightarrow \infty$. The local density of states on the site of an actinide impurity can also be calculated and reduces exactly to the expressions

given in § 2.4 as expected. (It is a zero order contribution in c).

However, when calculating the total variation of the density of states induced by the impurities, we have to expand $\widehat{\Delta\Sigma}$ up to first order in c ; there is a local contribution to $\frac{\Delta\widehat{\Sigma}}{c}$ which is given by the t matrix corresponding to the usual Slater-Koster contribution, but there is also an induced contribution which arises from the variation of the concentration of the host ^{(14) (21)}. Thus, in order to obtain the total displaced charge we have to integrate the variation $\text{Tr } \widehat{\Delta G}$ induced by $\widehat{\Delta\Sigma}$. This is rather difficult, and it is much more convenient to use the general integral formula of the CPA ⁽¹⁹⁾ :

$$\int \text{Tr } \widehat{G} dz = - \text{Tr } \log \widehat{G} + \langle \sum_i \text{Tr } \log (1 - (\widehat{V}_i - \widehat{\Sigma}_i) \widehat{F}) \rangle \quad (\text{A. 4})$$

Because of the variational properties of this formula, the contribution to order c of the variation of $\widehat{\Sigma}$ vanishes, so that :

$$\frac{1}{cN} \int \text{Tr } \Delta \widehat{G} dz = \text{Tr } \log (1 - (\widehat{V}^{Ac} - \widehat{\Sigma}) \widehat{F}) - \langle \text{Tr } \log (1 - (\widehat{V} - \widehat{\Sigma}) \widehat{F}) \rangle_0 \quad (\text{A. 5})$$

where N is the number of sites and the index 0 means that the average is the single site average related to the binary alloy $A_x B_{1-x}$. By using the identity $\text{Tr } \log \widehat{X} = \log \det \widehat{X}$ valid for any matrix \widehat{X} , we have :

$$\begin{aligned} - \frac{\text{Im}}{cN} \int \text{Tr } \Delta \widehat{G} dz &= x \text{Arg} (1 - (\epsilon_A - \epsilon_d) \frac{\gamma_{00}^{dd}}{g_{00}^{dd}}) \\ &+ (1-x) \text{Arg} (1 - (\epsilon_B - \epsilon_d) \frac{\gamma_{00}^{dd}}{g_{00}^{dd}}) \\ &- \text{Arg} (z - \epsilon_f - (V_{00}^{df})^2 \frac{\gamma_{00}^{dd}}{g_{00}^{dd}}) \end{aligned} \quad (\text{A. 6})$$

We obtain the result which could have been written directly, if we had extended a priori the well-known formula for the phase shift induced by a "Slater-Koster" impurity. This is quite general and is to be related to the variational property of formula (A. 4) ⁽¹⁹⁾.

Just as in § 2.5, the last term in the right hand side of (A. 6) can be considered as the f contribution πN_f to the displaced charge where

$$N_f = - \text{Arg} \left(z - \epsilon_f - (V_{00}^{df})^2 \frac{\nu_{dd}}{g_{00}} \right) \quad (\text{A. 7})$$

As a matter of fact, by taking the derivative of this term with respect to z , we recover exactly the results of § 2.5, provided that we neglect the term proportional to $\frac{d\sigma}{dz}$ directly related to the polarization effects. It has been checked that in general, the formulae (27) - (35) and (A. 7) lead to equivalent results. This was to be expected from very general arguments⁽²¹⁾.

Principles of the numerical method.

In practice, the integrations over energy along the real axis involved in formulae (26) and (43) present some difficulties : first, the iterative process used to find $\sigma(z)$ converges very poorly near the band edges and second, it is necessary to take care of the bound states (if there are any) by just adding the adequate residue to the integral. So, to avoid these troubles , we have changed the integration contour and calculate (26) and (43) by use of an integration along the imaginary axis $z = \epsilon_F + i y$, with y varying from 0 to ∞ . Thus, after taking care of the asymptotic forms of G_{00}^{ff} and $\sum_i \Delta G_{ii}^{dd}$ which are respectively in z^{-1} and z^{-2} , we have used, instead of (26) and (43), the following formulae :

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Real} (G_{00}^{ff} (\epsilon_F + iy)) dy \tag{A. 8}$$

$$\Delta n_d^{h(f)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Real} \left(\sum_i \Delta G_{ii}^{dd} (\epsilon_F + iy) \right) dy$$

It has been found that the iterative process is converging rapidly in the positive imaginary half-plane and more and more rapidly when y increases.

Let us notice that the proposed method could be easily extended at finite temperature since it corresponds to the sum over the Matsubara frequencies $\omega_n = \epsilon_F + (2n + 1) i \pi T$ which are lying on the complex axis $z = \epsilon_F + iy$.

REFERENCES

- 1 - R. Jullien, E. Galleani d'Agliano and B. Coqblin, Phys. Rev. B 6, 2139 (1972)
- 2 - R. Jullien and B. Coqblin, Phys. Rev. B 8, 5263 (1973)
- 3 - R. Jullien, E. Galleani d'Agliano and B. Coqblin, J. of Low Temp. Phys. 10, 685 (1973)
- 4 - W. J. Nellis and M. B. Brodsky, J. Appl. Phys. 41, 1007 (1970)
- 5 - W. J. Nellis and M. B. Brodsky, Phys. Letters 32 A, 267 (1970)
- 6 - J. P. Gatesoupe and C. H. de Novion, Proc. of the Int. Conf. on Rare-earths and Actinides, Durham 1971, p. 84
- 7 - W. J. Nellis and M. B. Brodsky, J. Applied Phys., 42, 1463 (1971)
- 8 - L. F. Bates and P. B. Unstead, Proc. of the Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964 (ed. by the Inst. of Physics and the Physical Society) p. 188.
W. J. Nellis, M. B. Brodsky, H. Montgomery and G. P. Pells, Phys. Rev. B 2, 4590 (1970)
- 9 - R. O. Elliott and H. H. Hill, J. Less Comm. Metal 22, 123 (1970)
- 10 - B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968)
- 11 - J. Friedel, F. Gautier, A. A. Comès and P. Lenglard, in Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State (Ac. Press, N. Y. 66)
- 12 - P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- 13 - F. Brouers and J. Van der Rest. J. Phys. F 2, 1070 (1972)
- 14 - F. Gautier, F. Ducastelle and J. Giner, Phil. Mag. 31, 1373 (1975)
- 15 - B. Coqblin and A. Blandin, Adv. Phys., 17, 281 (1968)
- 16 - T. Moriya, Prog. of Theor. Phys. 34, 329 (1965)
- 17 - F. Brouers, F. Ducastelle, F. Gautier and J. Van der Rest, J. Phys. F, 3, 2120 (1973)
- 18 - L. Hodges et al. Phys. Rev. 152, 505 (1966)
- 19 - F. Ducastelle, J. Phys. C 8, 3297 (1975)
- 20 - R. O. Elliott and H. Hill in Pu 70, W. N. Miner, p. 335
- 21 - F. Ducastelle and F. Gautier, To be published (1976)

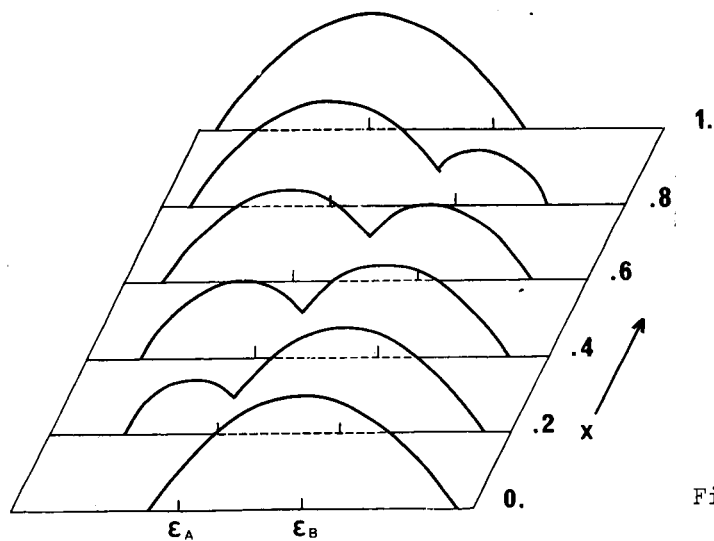


Fig. 1a

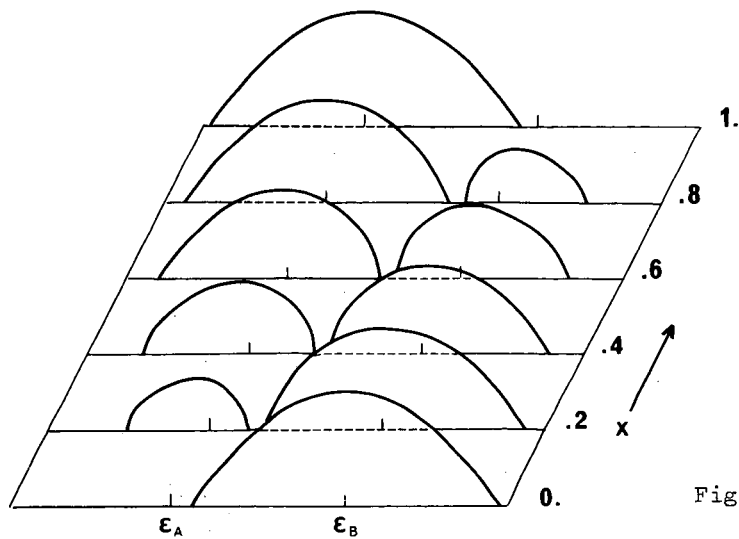


Fig. 1b

Figure 1: Plot versus energy of the mean d-density of states $\langle \rho_d^h \rangle$ of the host $A_x B_{1-x}$ for different x values. Fig. 1a corresponds to $(\epsilon_B - \epsilon_A)/W = 0.8$ and Fig. 1b to $(\epsilon_B - \epsilon_A)/W = 1.125$

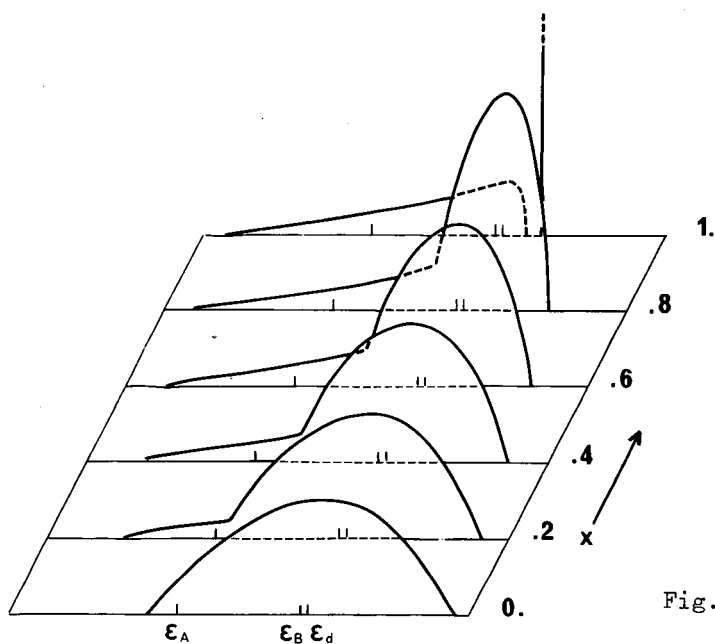


Fig. 2a

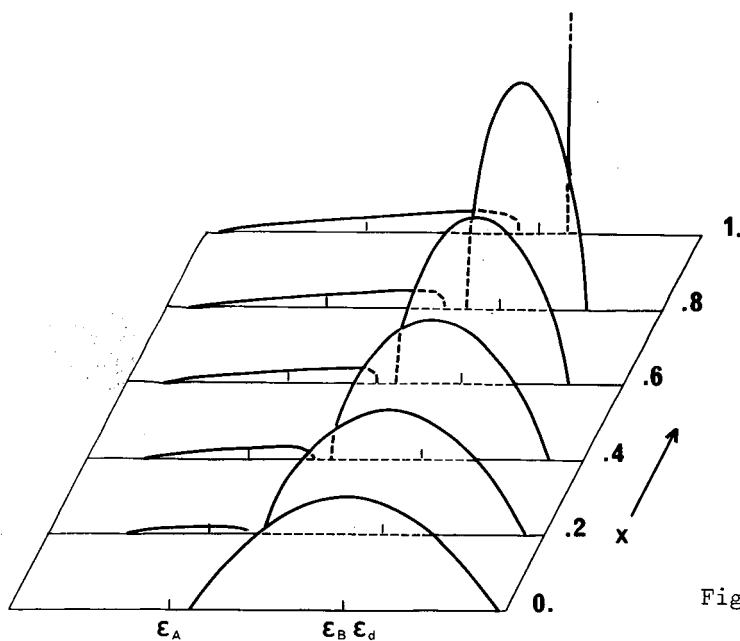


Fig. 2b

Figure 2: Plot versus energy of the local d-density of states $\tilde{\rho}_d(\epsilon)$ on the actinide impurity, when only the d-level of the actinide is introduced, for different x values. The parameters of Fig.2 correspond to those of Fig.1 plus $(\epsilon_d - \epsilon_B)/W = 0.05$ in the case (a) and 0. in the case (b)

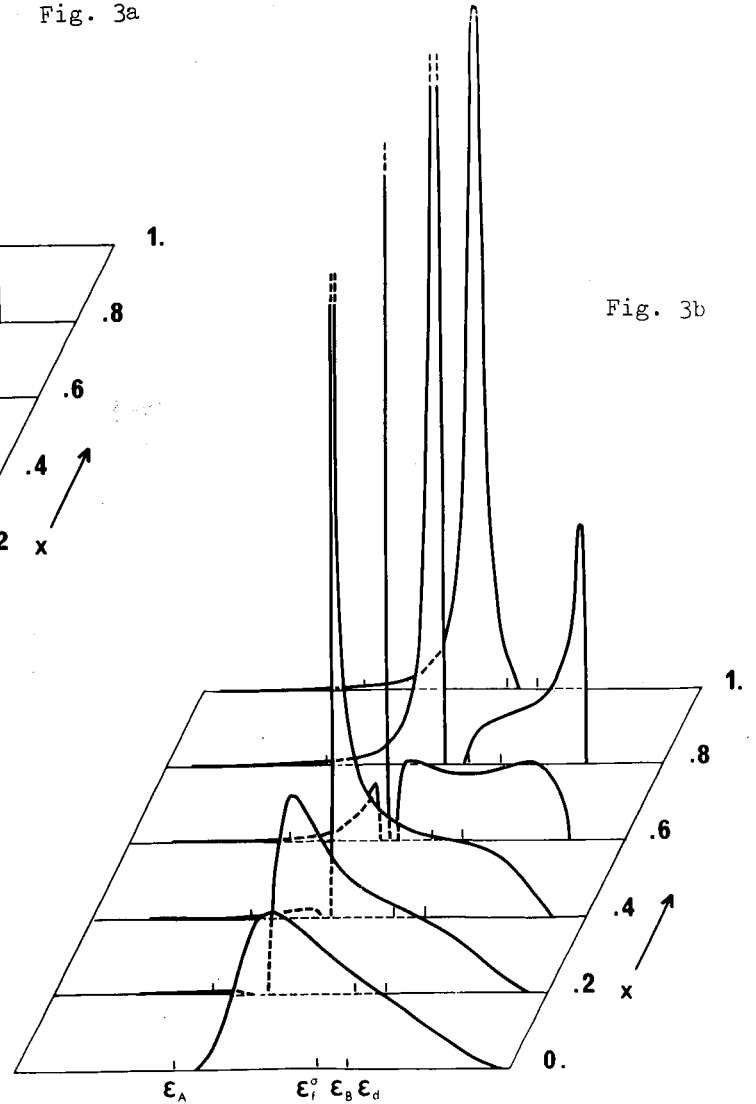
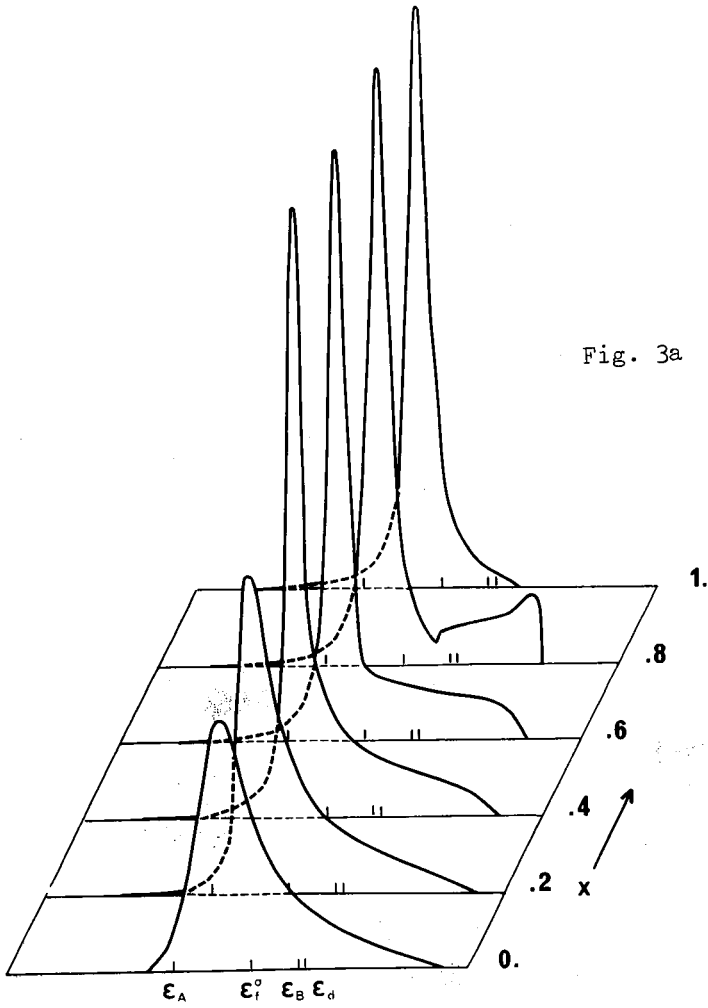


Figure 3: Plot versus energy of the local f-density of states $\rho_f(\epsilon)$ on the actinide impurity, for different x values. The parameters of Fig.3 correspond to those of Fig.2 plus $(\epsilon_d - \epsilon_f)/W = 0.35$ and $V_{df}/W = 0.35$ in the case (a) and $(\epsilon_d - \epsilon_f)/W = 0.2$ and $V_{df}/W = 0.4$ in the case (b) as explained in the text.

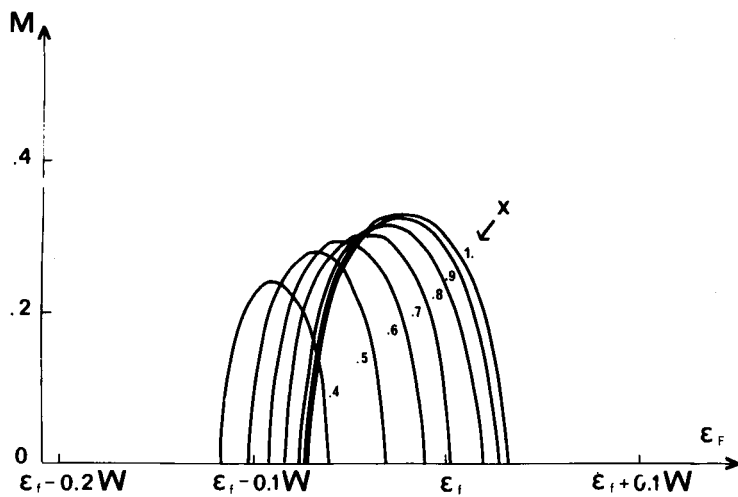


Fig. 4a

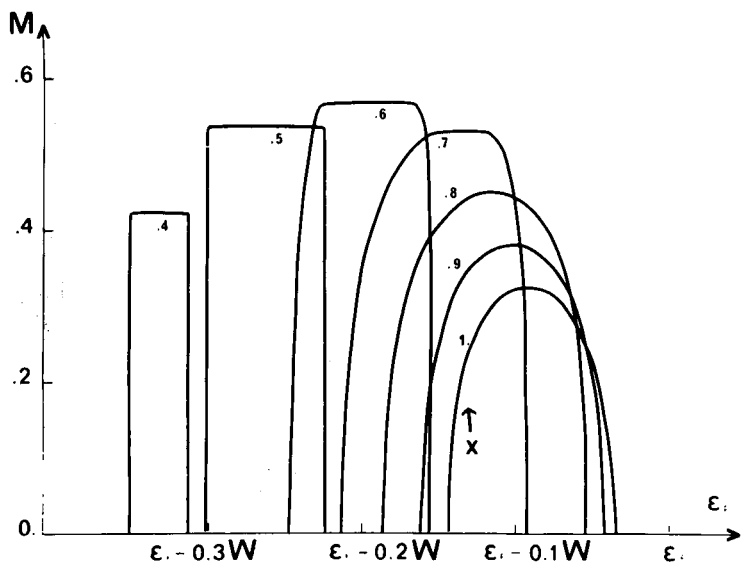


Fig. 4b

Figure 4: Plot versus the Fermi energy ϵ_F of the f-magnetic moment on the actinide impurity, for different x values. The parameters correspond to those of Fig.2 plus $(\epsilon_d - \epsilon_F)/W = 0.5$, $V_{df}/W = 0.35$ and $U/W = 0.2$ in the case (a) and $(\epsilon_d - \epsilon_F)/W = 0.35$, $V_{df}/W = 0.4$ and $U/W = 0.3$ in the case (b).

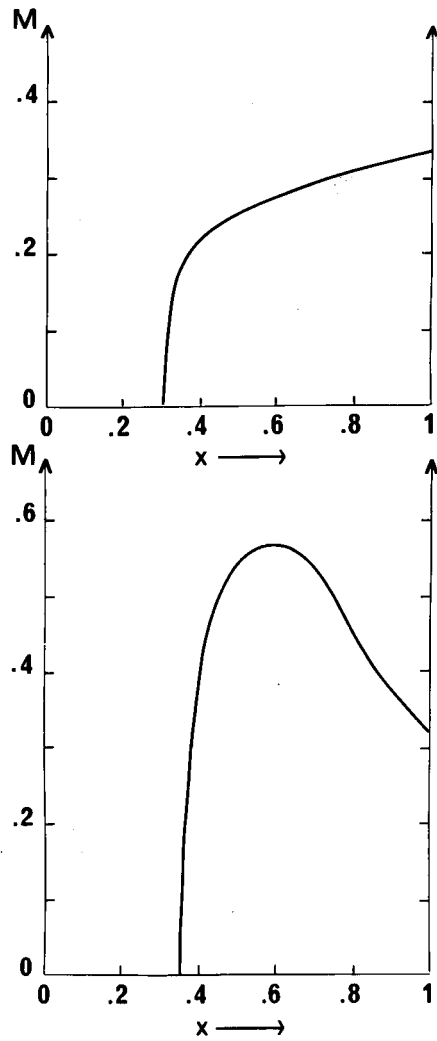


Figure 5: Plot versus x of the f-magnetic moment on the actinide impurity for a given actinide corresponding to $N_f = 1$, as explained in the text. The parameters used here are those of Fig.4 in the cases (a) and (b).

CHAPITRE III

LES SYSTEMES D'ACTINIDES PRESQUE MAGNETIQUES

La notion de fluctuations de spin a été développée par Lederer et Mills⁽¹⁾ pour expliquer la résistivité du Palladium ou d'alliages tels que PdNi, qui présentent une loi en T^2 à basses températures. Ces systèmes à fluctuations de spin ne sont pas magnétiques, c'est à dire qu'ils ne présentent pas de moment magnétique aux plus faibles températures mesurées, mais cependant, les corrélations électroniques sont suffisamment fortes pour augmenter considérablement la susceptibilité magnétique par rapport à une susceptibilité de Pauli normale, et pour donner un état presque magnétique dont les excitations sont appelées "paramagnons", par analogie aux "magnons" ou ondes de spin observées dans les systèmes magnétiques.

Le modèle de Lederer et Mills⁽¹⁾ considère que la diffusion des électrons de conduction par ces paramagnons est à l'origine de la loi en T^2 de la résistivité à basses températures.

Kaiser et Doniach⁽²⁾ ont étendu ce modèle à plus hautes températures et ils ont trouvé que la résistivité suivait une loi en T au-dessus du domaine de températures de la loi en T^2 .

Ce comportement général en T^2 et T est observé dans les résistivités des systèmes presque magnétiques tels que le Palladium ou le Platine (voir la Figure 3-1) mais on constate aussi à hautes températures des déviations importantes de la loi en T , qui ont été expliquées par Jullien, Béal-Monod et Coqblin⁽³⁾.

Le Neptunium et le Plutonium, ainsi que de nombreux composés d'Uranium Neptunium et Plutonium ont des lois de résistivité assez semblables : la figure 3-2 montre, entre autres, les résistivités de Np et Pu et la figure 3-3 celles de quelques composés d'Uranium, à titre d'exemple.

La résistivité de ces systèmes part généralement en T^2 à basses températures et la déviation à la linéarité en température à suffisamment hautes températures est très notable, la résistivité tendant à "saturer" à haute température, pouvant même présenter un maximum ; tel est le cas de la

résistivité du Plutonium à environ 100 K.

Ces déviations de la loi linéaire ont été expliquées par deux modèles théoriques : le premier⁽³⁾ part du calcul de Kaiser-Doniach⁽²⁾ mais tient compte de la variation thermique de la susceptibilité magnétique des électrons en interaction. Le second, dû à Fradin⁽⁵⁾, utilise un calcul de bandes APW pour le Palladium et les alliages PdAg et obtient, dans un modèle de diffusion s-d, un bon accord avec l'expérience pour les résistivités du Palladium et des alliages PdAg à hautes températures. Cependant, à basses températures, la diffusion s-d (ou s-f) donne une loi en T^3 pour la résistivité, en contradiction avec les résultats expérimentaux qui donnent généralement une loi en T^2 .

Ces modèles théoriques seront présentés en détail dans la section 3.2 mais auparavant nous discuterons rapidement les principaux résultats expérimentaux.

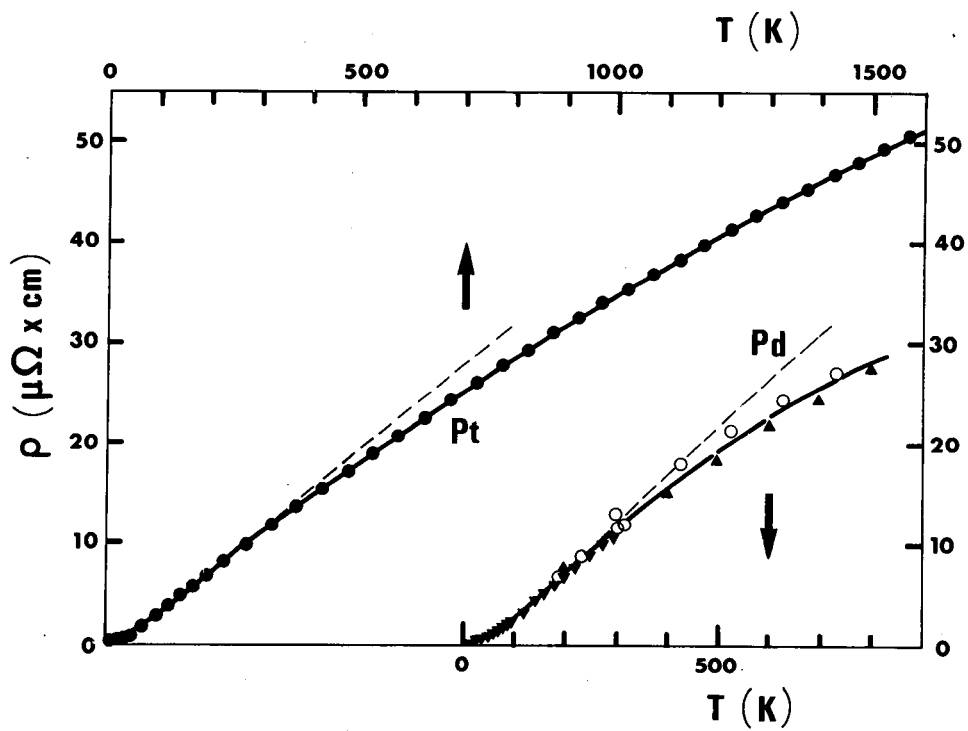


Figure 3-1: Résistivités du Palladium et du Platine en fonction de la température⁴. Les pointillés indiquent la loi linéaire du modèle de Kaiser-Doniach².

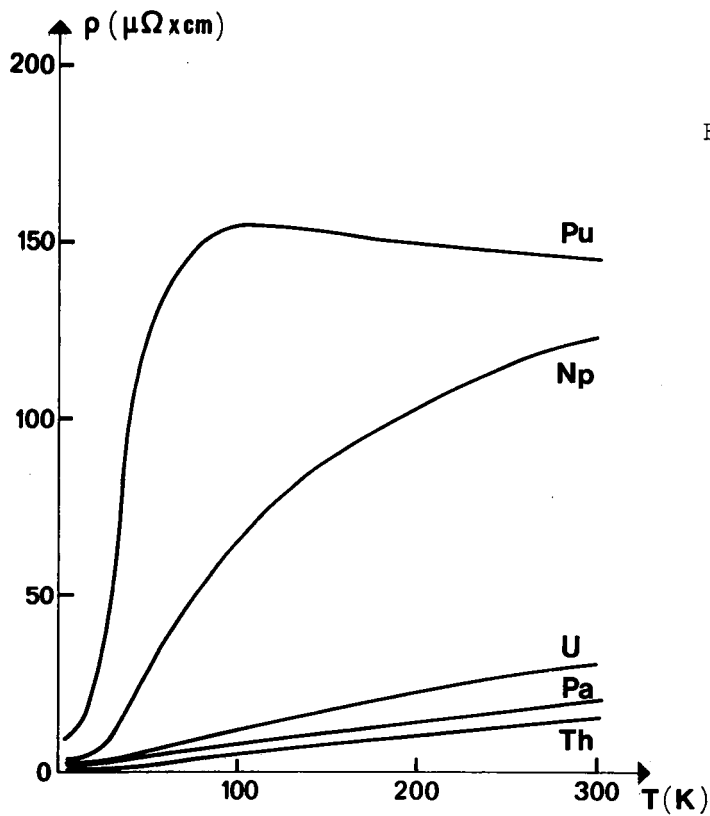


Figure 3-2: Résistivités des actinides en fonction de la température⁴.

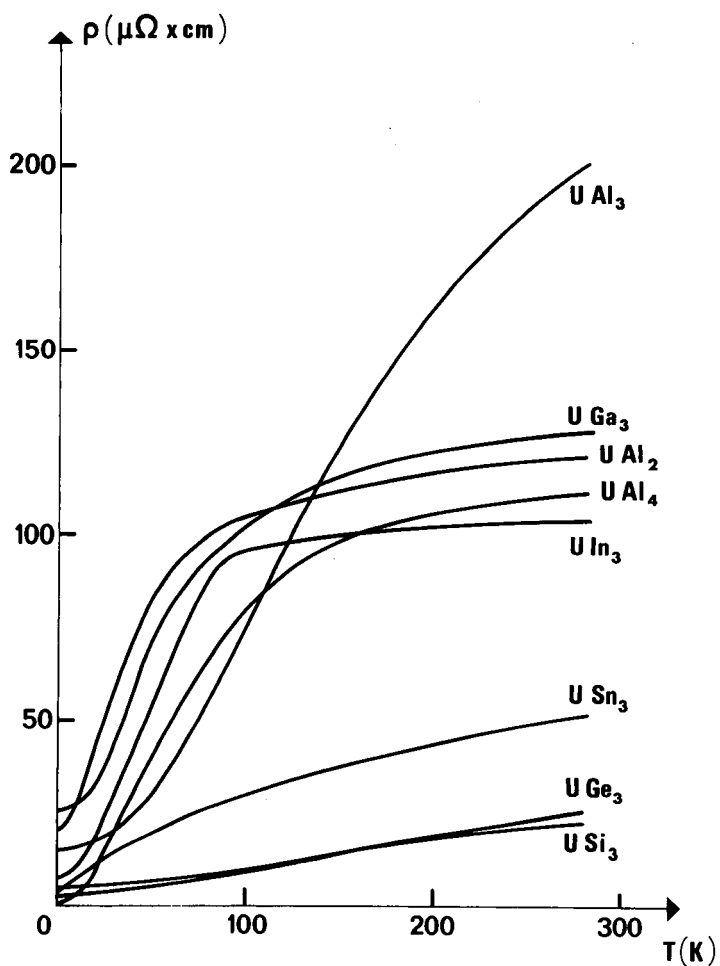


Figure 3-3: Résistivité des composés d'Uranium: UAl₃, UGa₃, UAl₂, UAl₄, UIn₃, UGe₃ et USi₃ en fonction de la température.⁴

TABLEAU 3-I

Systèmes d'actinides présentant une résistivité en T^2 à basses températures. T_ρ est la température du point d'inflexion de la courbe de résistivité et T_χ la température au-dessus de laquelle la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss ⁽⁸⁾

	T_ρ (K)	T_χ (K)
Np	80	-
Pu	40	-
UAl ₃	150	-
UGa ₃	60	-
UIn ₃	70	-
PuAl ₂	10	30
NpRh ₃	90	125
UAl ₂	30	100
UAl ₄	60	150
USn ₃	40	50
PuRh ₂	30	30
PuZn ₂	10	20

3.1. SITUATION EXPERIMENTALE

3.1.1. Résistivité électrique.

Nous avons déjà présenté sur les figures 3-2 et 3-3 les résistivités des actinides purs et de quelques composés d'Uranium. Les résistivités du Neptunium, du Plutonium, de certains composés d'Uranium présentés sur la figure 3-3, ainsi que de quelques composés de Np et Pu, ont des caractéristiques communes : grandes valeurs de la résistivité, saturation à hautes températures et loi en T^2 à basses températures, comme l'indique le tableau 3.I. Au contraire, les résistivités du Thorium, du Protactinium et de l'Uranium sont relativement petites et ne présentent pas de loi en T^2 à basses températures, si bien que la diffusion par les phonons peut expliquer qualitativement ces courbes de résistivité.

3.1.2. Susceptibilité magnétique.

Dans la série des actinides, le magnétisme n'apparaît que pour le Curium et le Berkelium⁽⁶⁾⁽⁴⁾. D'autre part, les susceptibilités des actinides non magnétiques ont été portées sur la figure 3-4.

Les susceptibilités de l'Uranium, du Neptunium et du Plutonium sont assez constantes en fonction de la température, mais leurs valeurs absolues sont grandes et conduisent à de grandes densités d'états au niveau de Fermi. En fait, le rapport N_X/N_Y des densités d'états déduites de χ et de la constante électronique γ de la chaleur spécifique est de l'ordre de 2,5 à 3 et les fortes valeurs de ce rapport ont été attribuées à l'augmentation d'échange due aux fluctuations de spin⁽⁴⁾.

L'Amercium est un cas particulier et nous ne présentons pas ici ses propriétés qui ont été discutées par R. Jullien⁽⁴⁾.

D'autre part, les susceptibilités magnétiques des composés présentant des fluctuations de spins, tels que UAl_2 ⁽⁹⁾, UAl_4 ⁽⁹⁾, USn_3 ⁽⁸⁾, $PuRh_2$ ⁽¹⁰⁾, $PuZn_2$ ⁽¹⁰⁾ et $NpRh_3$ ⁽⁸⁾, ont aussi été mesurées ; par exemple, nous avons porté sur la figure 3-5 l'inverse de la susceptibilité magnétique de UAl_2 et UAl_4 ⁽⁹⁾ : on constate à hautes températures une loi de Curie-Weiss et, au-dessus d'une certaine

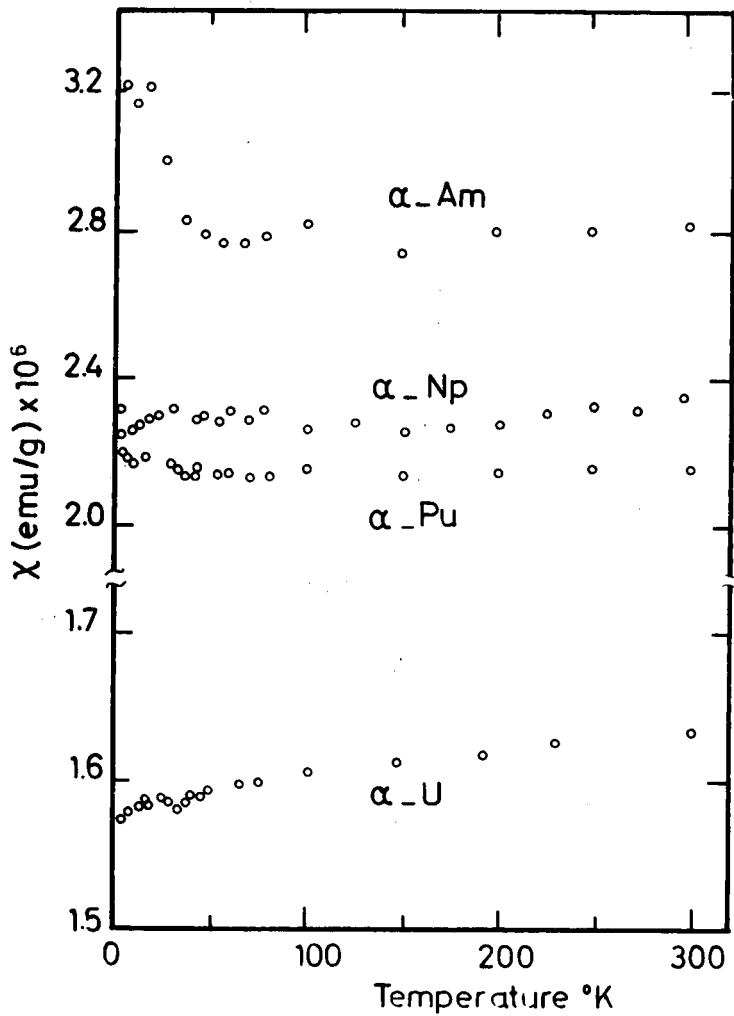


Figure 3-4: Susceptibilités magnétiques des actinides en fonction de la température. (D'après Nellis et Brodsky⁷).

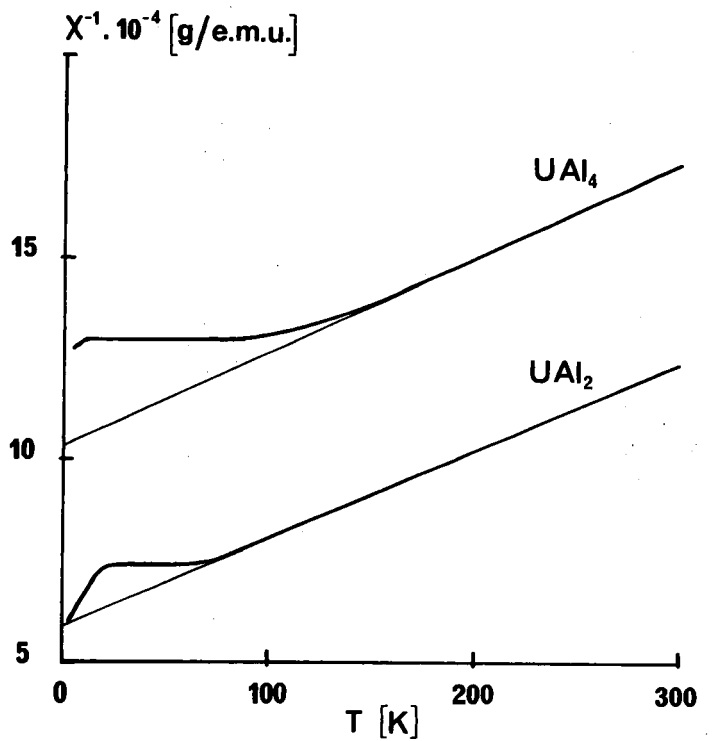


Figure 3-5: Inverses des susceptibilités magnétiques de UAl_2 et UAl_4 en fonction de la température. (D'après Buschow et van Daal⁹).

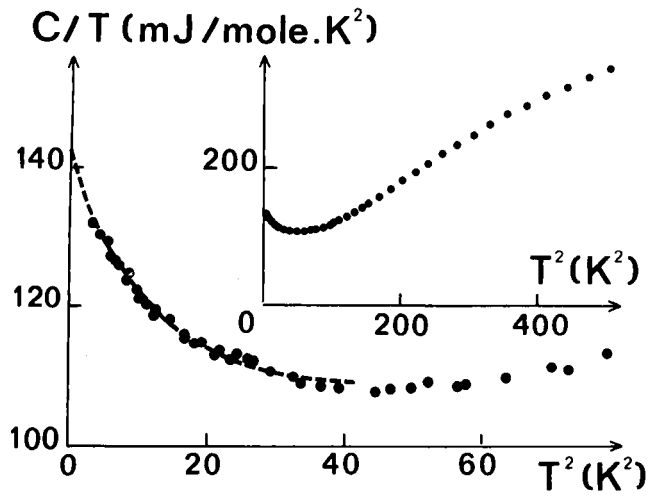


Figure 3-6: Chaleur Specificque de UAl_2 en fonction de la température.¹¹
 La courbe correspond a l'ajustement théorique réalisé par Trainor et. al.¹¹ en supposant une loi en
 $C_v = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^3 \ln T$

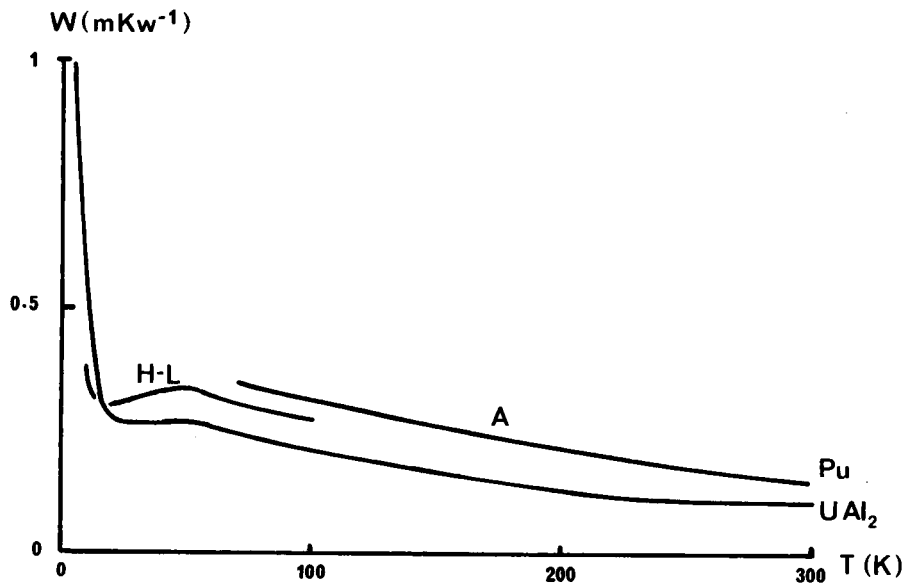


Figure 3-7: Résistivités thermiques du Plutonium, (Hall et Lee¹⁶ (H-L) et Andrews¹⁷ (A)), et UAl_2 , (Steglich¹⁸), en fonction de la température.

température la susceptibilité suit une loi en T^{-1} . Les valeurs de cette température, appelée T_x , sont données dans le tableau 3-I et nous voyons sur la figure 3-5 qu'elles sont de l'ordre de 100 K pour UAl_2 et de 150 K pour UAl_4 .

Au contraire, d'autres composés, notamment UAl_3 , UGa_3 et UIn_3 ⁽⁸⁾ présentent une susceptibilité semblable à Np et Pu, c'est à dire pratiquement indépendante de la température.

3.1.3. Chaleur spécifique

La figure 3-6 montre la chaleur spécifique de UAl_2 ⁽¹¹⁾. Comme nous le verrons dans le paragraphe 3.2.3.3., le comportement de basses températures peut être analysé par une loi en $T^3 \log T$ ⁽¹¹⁾, correspondant au calcul de la chaleur spécifique de systèmes à fluctuations de spin de Berk-Schrieffer⁽¹²⁾, Doniach-Engelsberg⁽¹³⁾ et Brinkman-Engelsberg⁽¹⁴⁾.

La chaleur spécifique de USn_3 montre un comportement qualitativement similaire à celle de UAl_2 ⁽¹⁵⁾ c'est à dire une remontée de C/T en fonction de T^2 à basses températures.

3.1.4. Autres propriétés

Pour compléter cette revue expérimentale, nous portons sur la figure 3-7 la résistivité thermique du Plutonium⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ et de UAl_2 ⁽¹⁸⁾ et, sur les figures 3-8 et 3-9 les pouvoirs thermoélectriques des actinides Thorium⁽¹⁹⁾, Uranium⁽¹⁹⁾, Neptunium⁽¹⁹⁾, Plutonium⁽²⁰⁾ et UAl_2 ⁽¹⁸⁾. La figure 3-10 montre le pouvoir thermoélectrique des métaux de transition Pd et Pt⁽²¹⁾. Les résultats seront discutés respectivement dans les sections 3.2 et 3.4.

Enfin, on peut citer les mesures de résistivité électrique sur les composés de Plutonium faiblement magnétiques, tels que $PuPd_3$, $PuPt_2$, $PuPt_3$ et $PuRh_3$ ⁽⁸⁾. On voit sur la figure 3-11 que la résistivité de ces systèmes sature aussi à hautes températures et la seule différence notable avec les courbes de résistivité des figures 3-2 et 3-3 provient du changement de pente à la température d'ordre magnétique.

En conclusion de cette analyse expérimentale et en particulier des mesures de résistivité, de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique, nous pouvons dire que les systèmes d'actinides du tableau 3-I sont presque magnétiques et, comme nous le verrons dans la section suivante, leurs propriétés peuvent ^{être} interprétées dans un modèle de fluctuations de spin.

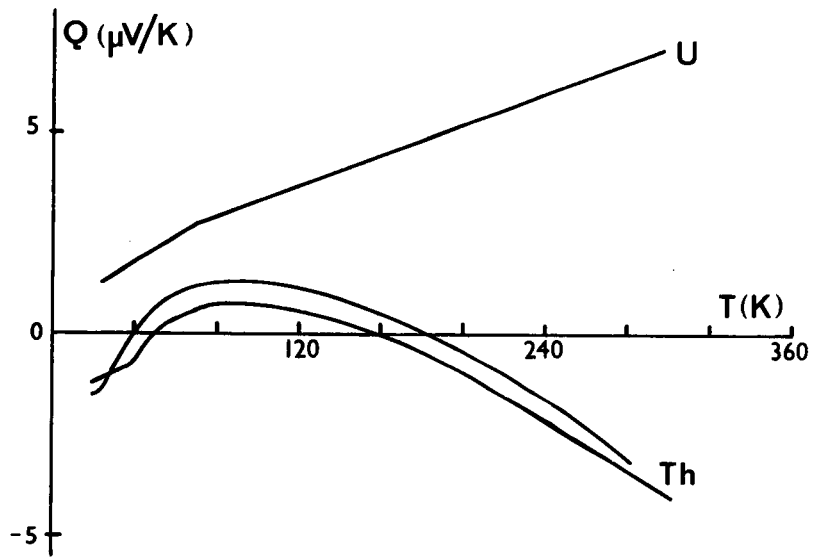


Figure 3-8: Pouvoir Thermoélectrique des actinides en fonction de la température, pour l'Uranium et deux échantillons de Thorium. (D'après Meaden¹⁹)

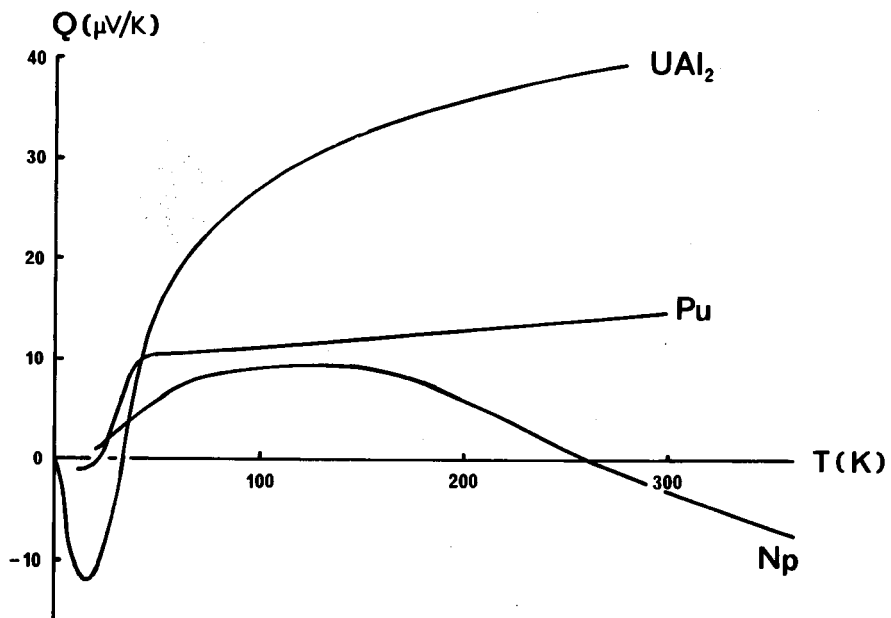


Figure 3-9: Pouvoir Thermoélectriques des actinides, Np^{19} , Pu^{20} et UAl_2^{18} , en fonction de la température.

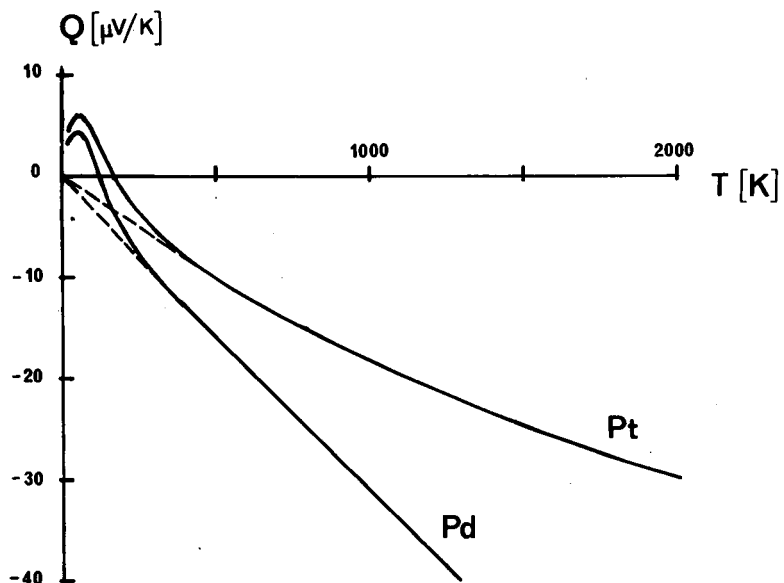


Figure 3-10: Pouvoir Thermoélectrique des métaux de transition Pd et Pt. (D'après Huebener²¹).

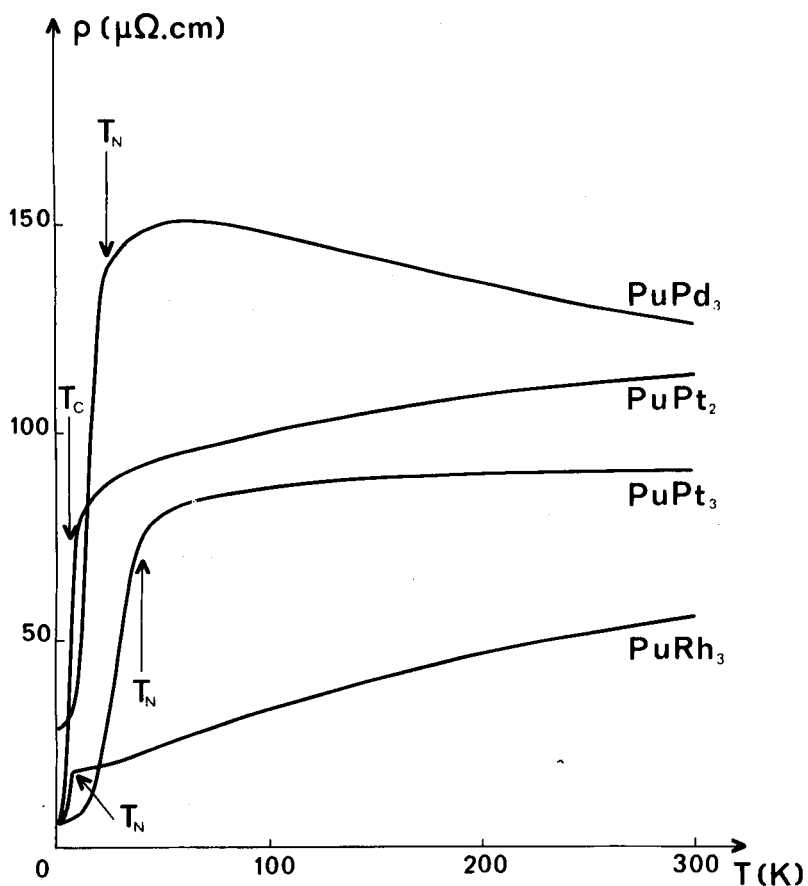


Figure 3-11: Résistivité électrique des composés de Pu faiblement magnétiques en fonction de la température, (d'après ref. 8). T_C et T_N indiquent la température d'ordre magnétique.

3.2. SITUATION THEORIQUE

Avant de discuter le modèle de fluctuations de spin, nous présenterons brièvement d'autres modèles théoriques qui ont cherché à expliquer les propriétés anormales des actinides et en particulier la résistivité électrique du Plutonium. Ces modèles partent d'hypothèses différentes, soit qu'ils considèrent un mécanisme de diffusion par les phonons (§ 3.2.1.) soit qu'ils supposent l'existence de moments magnétiques localisés (§ 3.2.2.).

3.2. interbandes.

Smoluchowski⁽²²⁾ a proposé un modèle de diffusion interbandes, entre une bande large et une bande étroite, ayant une forme spéciale au niveau de Fermi. Ce modèle est capable d'expliquer la diminution de la résistance du Pu à hautes températures, mais il ne réussit pas à expliquer le terme en T^2 de la résistivité à basses températures.

Une discussion détaillée du modèle de Smoluchowski a été présentée par Jullien dans sa thèse⁽⁴⁾.

L'idée de la diffusion inter-bandes a été reprise par Fradin⁽²³⁾, qui utilise des calculs de bandes APW pour le Pd et le Pt et considère la diffusion s-d due aux phonons. Comme le Palladium et le Platinium présentent, au voisinage du niveau de Fermi, des densités d'états calculées variant rapidement avec l'énergie, Fradin arrive à ajuster correctement les courbes expérimentales de la résistivité du Palladium et des alliages PdPt et PdAg, sauf à basses températures où le modèle donne une loi en T^3 au lieu de T^2 .

Fradin propose pour expliquer la résistivité des systèmes d'actinides tels que Np, Pu ou UAl_2 , une densité d'états "modèle" donnée par

$$\mathcal{N}(E) = \begin{cases} a & \text{pour } |E - E_0| > \Delta \\ 1 - \left(\frac{E - E_0}{\Delta} \right) + a & \text{pour } |E - E_0| < \Delta \end{cases}$$

où E_0 est l'énergie du centre du pic de la densité d'états et Δ la demi-largeur du pic de la densité d'états, choisie par Fradin de l'ordre de 200 K⁽⁵⁾.

Δ , a et $(E_0 - E_F)$, où E_F est la position du niveau de Fermi sont des paramètres variables qui permettent d'ajuster les résultats expérimentaux.

Le problème de la loi en T^3 à basses températures subsiste, mais à plus haute températures, Fradin présente un ajustement des résistivités du Neptunium et de UAl_2 ⁽⁵⁾.

Enfin, à basses températures, Fradin suppose, d'une part, l'existence de paramagnons "au-dessous de 20 K"⁽⁵⁾ pour expliquer le terme en T^2 de la résistivité et d'autre part, une augmentation d'échange pour expliquer la susceptibilité magnétique.

Par ailleurs, le modèle de Fradin ne peut pas expliquer l'existence d'un maximum dans les courbes de résistivité telles que celle du Plutonium.

Pour conclure sur le modèle de Fradin, nous voyons mal comment un modèle qui utilise la diffusion par les phonons donnerait une résistivité très importante pour le Neptunium et le Plutonium, alors que les résistivités du Thorium et du Protactinium qui sont sûrement dues uniquement aux phonons, sont inférieures par un ordre de grandeur comme on peut le voir sur la figure 3-2. Enfin, la loi en T^2 ne peut pas être obtenue dans le modèle de Fradin et nous voyons là la confirmation de l'importance de phénomènes de type magnétique pour expliquer la résistivité du Neptunium et du Plutonium.

3.2.2. Modèle de Rocher-Friedel.

Nous présentons ici très brièvement le modèle de Rocher-Friedel qui a déjà été discuté en détail par R. Jullien⁽⁴⁾.

Dans le cas du Plutonium, Rocher et Friedel⁽²⁴⁾ ont supposé l'existence d'une phase antiferromagnétique en-dessous de 65K. Ils expliquent ainsi le comportement de basses températures de la résistivité et, dans ce modèle, la pente négative observée à hautes températures s'explique par l'élimination graduelle de l'ordre à courte distance dans la phase paramagnétique.

Si l'explication de Rocher-Friedel n'est en fait pas valable puisque ni un moment magnétique ni un ordre antiferromagnétique n'ont été observés expérimentalement à basses températures, l'idée de départ de ce calcul n'est finalement pas tellement éloignée de l'hypothèse des fluctuations de spin et, comme nous le verrons plus tard, la résistivité des fluctuations de spin sature à hautes températures vers une constante analogue à celle de la théorie de de Gennes-Friedel⁽⁴⁾.

3.2.3. Modèle des fluctuations de spin.

Nous ne discuterons pas ici les modèles théoriques de Doniach⁽²⁵⁾ et

de Rivier-Zlatic⁽²⁶⁾ qui ont été amplement décrits par R. Jullien⁽⁴⁾. Nous présentons donc ici les résultats précédents du modèle de fluctuations de spin appliqué aux actinides et nous discuterons ensuite notre propre contribution dans les sections 3.3 et 3.4.

3.2.3.1. La résistivité électrique.

Dans l'hypothèse des fluctuations de spins, Lederer et Mills⁽¹⁾ et puis Kaiser et Doniach⁽²⁾ ont étudié la résistivité due à la diffusion des électrons de conduction d'une bande large (indice c) par les fluctuations de spin provenant d'une bande étroite (indice i) cette dernière étant de caractère essentiellement 5f pour les actinides.

La résistivité, calculée dans l'approximation de Born, peut s'écrire, dans la notation de Kaiser⁽²⁷⁾ :

$$\rho = \frac{2\rho_0}{T} \int_0^{\infty} \frac{\omega A_3(\omega) d\omega}{(e^{\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} \quad (3.1)$$

avec

$$A_n(\omega) = \frac{1}{(k_{F_c})^{n+1}} \int_0^{2k_{F_c}} q^n \text{Im} \chi(q, \omega) dq \quad (3.2)$$

et

$$\rho_0 = (J N_c (E_{F_c})/4)^2 \frac{m_c^* T_{F_c}}{n_c e^2} \frac{\nu}{n_c} \quad (3.3)$$

dans ces formules $\mu = k_B = 1$; k_{F_c} est le vecteur d'onde de Fermi des électrons de conduction, J est la constante de couplage entre les électrons de conduction et les paramagnons, ν est le nombre d'atomes par unité de volume (p. u. v. dans la suite), n_c le nombre d'électrons de conduction p. u. v. et, dans l'hypothèse d'une bande de conduction parabolique :

$$E_{F_c} = T_{F_c} = \frac{\hbar^2 k_{F_c}^2}{2m_c^*} \quad (3.4)$$

et la densité d'états au niveau de Fermi est égale à

$$N_c(E_{F_c}) = \frac{m_c^* k_{F_c}}{\pi^2 \nu} \quad (3.5)$$

Le spectre des fluctuations de spin $\text{Im } \chi(q, \omega)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique paramagnétique, et est calculé dans "l'approximation de la phase aléatoire" (RPA).

La susceptibilité dynamique s'écrit :

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi^o(q, \omega)}{1 - I \chi^o(q, \omega)} \quad (3.6)$$

où I est l'interaction de Coulomb dans la bande étroite et $\chi^o(q, \omega)$ est la susceptibilité des électrons i sans interaction, définie par :

$$\chi^o(q, \omega) = \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \omega} \quad (3.7)$$

Le facteur d'augmentation de Stoner est défini comme le rapport

$$S_\chi = \frac{\chi(0, 0)}{\chi^o(0, 0)} = \frac{1}{1 - I \chi^o(0, 0)} = \frac{1}{1 - \bar{I}} \quad (3.8)$$

et le critère de magnétisme de Stoner correspond à $\bar{I} = 1$. Quand S_χ prend des valeurs nettement plus grandes que 1, le système est presque magnétique et la susceptibilité de Pauli est donc augmentée d'échange par un facteur égal à S_χ .

Le calcul de la résistivité de Kaiser et Doniach⁽²⁾ utilise pour S_χ et $\chi^o(q, \omega)$ les valeurs RPA à $T = 0$. Mais, Jullien, Béal-Monod et Coqblin⁽³⁾ ont tenu compte explicitement dans l'expression (3.7) de la dépendance thermique de $f(\epsilon_k)$ à cause de la faible largeur de la bande f dans les actinides et ils ont calculé le propagateur $\text{Im } \chi(q, \omega)$ en fonction de la température, tout en gardant, bien entendu, pour le calcul la technique RPA. Kaiser et Doniach expliquaient le comportement en $T^2 - T$ de la résistivité⁽²⁾. L'introduction de la dépendance thermique de $\text{Im } \chi(q, \omega)$ permet d'expliquer le comportement de la résistivité sur tout le domaine de température. En particulier l'ajustement théorique des résistivités de Np et Pu⁽³⁾, et celui de la résistivité de UAl_2 ⁽⁸⁾ sont respectivement présentés sur les figures 3.12 et 3.13. Les paramètres du modèle⁽³⁾ sont le facteur d'augmentation d'échange S_χ , le rapport entre les vecteurs d'onde de Fermi des deux bandes $\xi = k_{F_c} / k_{F_i}$ et ρ_∞ défini par :

$$\rho_\infty = 2\pi \rho_0 \frac{n_i}{v} \quad (3.9)$$

où n_i est le nombre d'électrons p.u.v.

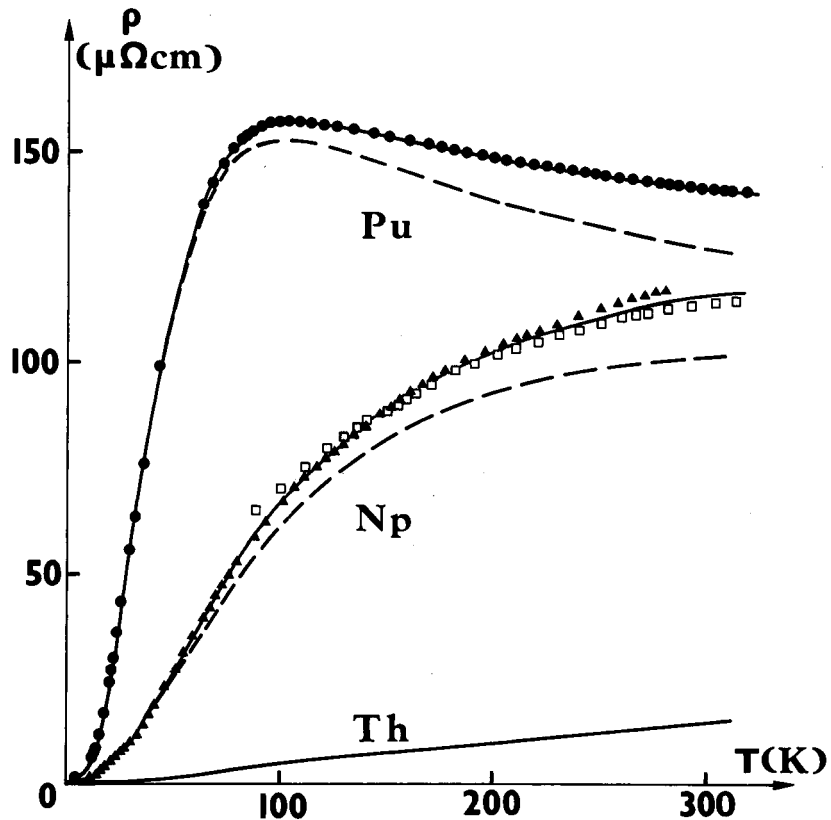


Figure 3-12: Ajustement théorique des résistivités de Np et Pu, d'après ref. 3. Les valeurs des paramètres sont:
 Pour Pu: $S_{\chi} = 10$, $\xi = 0.4$, $\rho_{\infty} = 95 \mu\Omega\text{cm}$ et $T_{Fi} = 280\text{ K}$, et
 pour Np: $S_{\chi} = 9$, $\xi = 0.7$, $\rho_{\infty} = 105 \mu\Omega\text{cm}$ et $T_{Fi} = 620\text{ K}$.

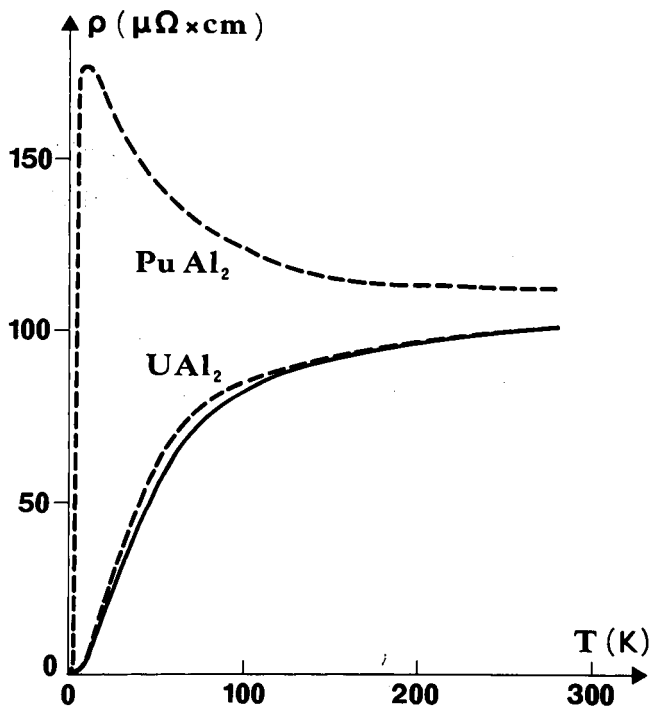


Figure 3-13: Résistivités expérimentales de UAl₂ et PuAl₂ et ajustement théorique de UAl₂. Les valeurs des paramètres sont: $S_{\chi} = 10$, $\xi = 0.8$, $\rho_{\infty} = 110 \mu\Omega\text{cm}$ et $T_{Fi} = 290\text{ K}$. (D'après ref. 30)

Jullien et al. ⁽³⁾ ont trouvé que la résistivité après le départ en $T^2 - T$ passe par un point d'inflexion à une température de l'ordre de la température de fluctuations de spin $T_{sf} = T_{Fi} / S \chi$ présente un maximum si $\xi < \frac{\sqrt{3}}{2} \bar{I}$ et sature toujours à hautes températures à la valeur ρ_{∞} , en suivant la loi asymptotique ⁽³⁾ :

$$\rho = \rho_{\infty} \left(1 + \frac{2}{3} \bar{I} \frac{T_{Fi}}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\xi^2}{\bar{I}} \right) \right) \quad (3.10)$$

Les valeurs utilisées pour les différents paramètres du modèle peuvent être discutés de la façon suivante :

i) Le facteur d'augmentation d'échange de la susceptibilité magnétique est choisi de l'ordre de 10. Cette valeur est plus grande que le rapport expérimental des densités d'états déduites de la susceptibilité magnétique χ et du coefficient γ de la chaleur spécifique qui est de l'ordre de 2,5 à 4. Nous expliquerons cette différence dans la section 3.3 et le chapitre IV.

ii) La température de Fermi de la bande étroite est choisie de l'ordre de 300 K à 700 K. Cette valeur est manifestement trop petite pour une bande 5f.

Le modèle de Fradin ⁽⁵⁾ présente cette même difficulté et donne une largeur de bande pour la densité d'états de la bande étroite de l'ordre de 100 K à 200 K.

En fait S et T_{Fi} ne sont pas des paramètres indépendants car la température à laquelle la résistivité passe par un point d'inflexion est de l'ordre de $T_{sf} = T_{Fi} / S \chi$ et c'est cette valeur de T_{sf} qui est fixée par les expériences.

Cette dernière difficulté du modèle est, d'après Jullien et Coqblin ⁽⁸⁾, due à la fois à la RPA et à la structure de bandes simplifiée qui a été utilisée.

3.2.3.2. La résistivité thermique et le temps de relaxation.

Jullien et Coqblin ont calculé la résistivité thermique de ces systèmes ⁽²⁸⁾, en étendant à toutes températures un calcul de basses températures de Kaiser ⁽²⁷⁾.

Les résultats théoriques montrent une résistivité thermique, linéaire en T à basses températures, qui passe par un maximum aux environs de T_{sf} et qui diminue à hautes températures comme $W_{\infty} T_{Fi} / T$ où $W_{\infty} = \rho_{\infty} / L_0 T_{Fi}$ et $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$.

Les résultats expérimentaux, présentés sur la figure 3-7 pour le Plutonium et pour UAl_2 montrent une loi en T^{-1} au dessus de 70 K environ et, si on enlève la remontée rapide de basses températures due probablement à des impuretés magnétiques, la résistivité thermique doit passer par un maximum vers 40 K ; mais cependant, une comparaison quantitative entre la théorie et les expériences est difficile sans connaître précisément la contribution des phonons à la conductivité thermique.

Citons finalement le calcul de la dépendance thermique de $1/T_1 T$, où T_1 est le temps de relaxation soit au site de l'actinide⁽²⁹⁾, soit au site de l'Aluminium dans UAl_2 par exemple⁽³⁰⁾. Les résultats théoriques prédisent une augmentation à basses températures par rapport à la loi de Korringa, ce qui permet d'expliquer la variation théorique de $1/T_1 T$ de UAl_2 et $PuAl_2$ en prenant des valeurs pour S_{χ} , ξ , et T_{Fi} semblables aux valeurs utilisées pour l'ajustement de la résistivité de UAl_2 ⁽³⁰⁾.

3.2.3.3. La chaleur spécifique.

Berk-Schrieffer⁽¹²⁾ et Doniach-Engelsberg⁽¹³⁾ ont calculé la chaleur spécifique à basses températures pour un système avec une bande étroite présentant des fluctuations de spin, et ils ont trouvé que la chaleur spécifique s'écrit

$$C_V = \gamma^* T + \alpha \left(\frac{T}{T_{sf}} \right)^3 \ln \left(\frac{T}{T_{sf}} \right) + \beta T^3 \quad (3.11)$$

c'est à dire que, en plus des contributions habituelles (électronique en T , de phonons en T^3), il apparaît un terme en $T^3 \ln T$ dû aux fluctuations de spin. De plus γ^* , qui est le coefficient γ agumenté d'échange a été calculé par Brinkman-Engelsberg⁽¹⁴⁾ et est égal à :

$$\gamma^* = S_{\gamma} \cdot \gamma_0 = \left(1 + \frac{9}{2} \ln \left(\frac{S_{\chi}}{3} \right) \right) \gamma_0 \quad (3.12)$$

où γ_0 est donné par :

$$\gamma_0 = \frac{1}{3} \pi^2 N_i(E_{F_i}) \quad (3.13)$$

L'augmentation d'échange pour γ : S_Y , donnée par (3.12) est trop grande : en effet, pour $S_X = 10$, nous obtenons un rapport $S_X/S_Y \approx 1,3$, ce qui est inférieur par au moins un facteur 2 au rapport N_X/N_Y déduit expérimentalement pour UAl_2 et USn_3 , où il est respectivement égal à 2,5 et 4 (Voir tableau I du chapitre IV).

Nous essaierons d'expliquer ces différences dans le modèle de fluctuations de spin à deux bandes d et f couplées; qui sera décrit dans la section 3.3 et dans le chapitre IV.

Par ailleurs, la dépendance thermique de la chaleur spécifique, c'est à dire en particulier la remontée de C_V/T en fonction de T^2 observée à basses températures dans UAl_2 ⁽¹¹⁾ et USn_3 ⁽¹⁵⁾ est en bon accord avec l'expression (3.11) et confirme l'hypothèse des fluctuations de spin : Trainor et al.⁽¹¹⁾ ont vérifié le comportement prévu par (3.11) pour UAl_2 , comme le montre la figure 3-6.

Remarquons enfin, que d'autres systèmes comme UAl_3 , UIn_3 , UGa_3 ⁽¹⁵⁾ et $PuAl_2$ ⁽³¹⁾ (*) ne présentent pas de remontées de C_V/T en fonction de T^2 à basses températures. Cette différence peut être attribuée à l'existence de deux types de fluctuations de spin⁽³²⁾ : les fluctuations de spin seraient du type ferromagnétique dans UAl_2 et USn_3 et antiferromagnétique dans Pu et $PuAl_2$. Nous discuterons ce point plus en détail en 3.2.4.

3.2.4. Commentaires.

En conclusion, nous pouvons dire que l'hypothèse des fluctuations de spin est raisonnablement étayée par les différentes expériences de résistivité électrique, susceptibilité magnétique et chaleur spécifique. En particulier, le composé UAl_2 présente une résistivité qui part en T^2 à basses températures et sature à hautes températures⁽¹⁰⁾, une susceptibilité magnétique en T^{-1} à

(*) En fait, Brodsky a récemment affirmé que les valeurs publiées⁽³¹⁾ attribuées à $PuAl_2$, avaient été faites sur un échantillon de $Pu_{0,7}U_{0,3}Al_2$.

hautes températures⁽⁹⁾, une remontée en $T^3 \ln T$ pour la chaleur spécifique à basses températures⁽¹¹⁾ et une diminution rapide de $1/T_1 T$ en fonction de la température⁽³⁰⁾, ce qui est en très bon accord avec les développements théoriques précédents⁽³⁰⁾⁽⁸⁾. D'autres systèmes notamment le Plutonium et PuAl_2 ont aussi une résistivité qui sature à hautes températures et, pour le cas de PuAl_2 , une décroissance rapide de $1/T_1 T$ en fonction de la température⁽³⁰⁾ mais par ailleurs le Plutonium a une susceptibilité magnétique presque constante avec la température⁽⁷⁾, et PuAl_2 ne présente pas de loi en $T^3 \ln T$ pour la chaleur spécifique à basses températures⁽³¹⁾.

Il est évident d'après la revue expérimentale de la section 3.1 que les propriétés les mieux connues de ces systèmes sont la résistivité électrique et la susceptibilité magnétique. Ainsi nous avons porté dans le tableau 3-I tous les systèmes d'actinides qui présentent une loi en T^2 pour la résistivité à basses températures, en séparant ceux qui présentent une loi de Curie Weiss pour la susceptibilité magnétique à hautes températures : UAl_2 , UAl_4 , USn_3 , NpRh_3 , PuRh_2 , PuZn_2 , PuAl_2^* de ceux qui ont une susceptibilité à peu près constante : Np , Pu , UAl_3 , UGa_3 , UIn_3 . Les composés UAl_2 et USn_3 , qui appartiennent au premier groupe, présentent une remontée de C_V/T en fonction de T^2 et les composés UAl_3 , UGa_3 , UIn_3 qui appartiennent au second groupe ne la présentent pas. Cependant le composé PuAl_2 , qui appartient au premier groupe, ne présente pas de remontée de C_V/T en fonction de T^2 à basses températures, mais il y a peut être là un problème de préparation de l'échantillon^(*).

On peut essayer d'expliquer les différences de comportement en invoquant différents types de fluctuations de spin. Soit on a des fluctuations de spin "ferromagnétiques" comme celles décrites dans la revue théorique précédente c'est à dire une susceptibilité $\chi(\vec{q}, 0)$ maximum à $\vec{q} = 0$, et la susceptibilité magnétique diminue en T^{-1} à hautes températures, soit on a des fluctuations de spin du type "antiferromagnétique"⁽³²⁾ c'est à dire une susceptibilité dynamique $\chi(\vec{q}, 0)$ maximum à $\vec{q} = \vec{Q}$ (avec \vec{Q} pas trop proche de $\vec{q} = 0$) et la susceptibilité magnétique est relativement indépendante de la température.

(*) voir note page précédente.

Cependant dans les deux cas, $\chi(\vec{q}, 0)$ a un maximum et le comportement de la résistivité décrit en 3.2.3.1. reste valable⁽³²⁾. Bien entendu cette hypothèse demanderait à être vérifiée par de nouvelles expériences sur les composés du tableau 3-I, particulièrement de chaleur spécifique.

Nous n'approfondirons pas cette hypothèse et, par la suite, nous ne nous occuperons que des fluctuations de spin "ferromagnétiques", comme dans le cas de UAl_2 et USn_3 .

Notre contribution, que nous présentons dans les deux sections suivantes, a donc consisté à améliorer le modèle de fluctuations de spin ferromagnétiques dans les deux directions suivantes : tout d'abord nous avons calculé la susceptibilité magnétique et le coefficient γ de la chaleur spécifique à basses températures dans un modèle de deux bandes d et f couplées, en particulier pour améliorer l'accord entre la théorie et l'expérience pour le rapport S_X/S_Y (§ 3.3) ; et ensuite nous avons calculé le pouvoir thermoélectrique dû à la diffusion par des fluctuations de spin, calcul qui n'était pas encore fait (§ 3.4).

3. 3. MODELE DE DEUX BANDES ETROITES d ET f.

Nous avons vu qu'une critique contre le modèle précédent des fluctuations de spin est le désaccord entre la valeur théorique de S_χ prise de l'ordre de 10 pour expliquer les courbes de résistivité électrique et le rapport N_χ/N_γ qui est expérimentalement de l'ordre de 2,5 à 4 dans UAl_2 et USn_3 . Mais comme nous l'avons vu aussi dans le § 3.2.3.3., γ est augmenté d'échange mais le calcul de Brinkman-Engelsberg⁽¹⁴⁾ donne alors, pour $S_\chi = 10$, une valeur trop petite de N_χ/N_γ de l'ordre de 1,3.

Nous avons résolu cette difficulté en introduisant un modèle qui tient compte des fluctuations de spin dans deux bandes étroites, c'est à dire la bande d et la bande 5f dans les systèmes d'actinides. Pour ce modèle, les fluctuations de spin proviennent de la répulsion coulombienne U_{ff} entre les électrons f, de la répulsion coulombienne U_{dd} entre les électrons d et l'interaction d'échange J_{df} entre les électrons d et f ; la répulsion coulombienne U_{df} peut être négligée ici, car elle donne des fluctuations de charge mais pas des fluctuations de spin, comme nous le verrons au chapitre IV.

Pour calculer l'augmentation d'échange à la fois de la susceptibilité magnétique et du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique, nous n'avons pas considéré la contribution des électrons de conduction à l'Hamiltonien total du système, car la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de conduction est très petite par rapport à celles des électrons d et f.

3.3.1. La susceptibilité magnétique

L'expression du facteur de Stoner S_χ , pour la susceptibilité magnétique est différente de l'expression (3.8) obtenue pour une seule bande étroite et S_χ est égal à

$$S_\chi = \frac{1 + z - I_{dd} - z I_{ff} + 2 I_{df} \sqrt{z}}{(1 + z) \left((1 - I_{dd} - I_{ff}) + (I_{dd} I_{ff} - I_{df}^2) \right)} \quad (3.14)$$

où $z = N_d/N_f$ est le rapport des densités d'états au niveau de Fermi,

$$I_{dd} = U_{dd} N_d ; I_{ff} = U_{ff} N_f \text{ et } I_{df} = J_{df} \sqrt{N_d N_f}$$

S_{χ} dépend, bien entendu, des interactions intra et inter-bandes, mais aussi de z ; en effet, si les fluctuations de spin dans la bande d sont faibles ou inexistantes ($I_{dd} = I_{df} = 0$) la densité d'états d joue cependant un rôle et S_{χ} est égal à :

$$S_{\chi} = \left(1 - \frac{z}{1+z} I_{ff}\right) \frac{1}{1 - I_{ff}} \quad (3.15)$$

donc S_{χ} est différent par un facteur $\left(1 - \frac{z}{1+z} I_{ff}\right)$ du facteur de Stoner à une bande $(1 - I_{ff})^{-1}$.

Nous remarquons qu'il est moins nécessaire dans notre modèle de choisir I_{ff} très proche de 1 pour avoir une grande valeur de S_{χ} . En effet, il est par exemple suffisant de prendre dans l'expression (3.14) I_{dd} de l'ordre de 0,3 ; I_{ff} de l'ordre de 0,6 et $I_{df}^2 = I_{dd} \cdot I_{ff}$ pour avoir une valeur de S_{χ} de l'ordre de 10. Cela confirme que, même si les fluctuations de spin de la bande d sont faibles, cette bande peut jouer un rôle important. Ce point est particulièrement intéressant pour le cas des actinides presque magnétiques, où les bandes d et f ont un rôle comparable et en fait leurs densités d'états sont du même ordre de grandeur.

3.3.2. La chaleur spécifique

Nous avons aussi calculé l'augmentation d'échange du coefficient γ de la chaleur spécifique donné par

$$\gamma = \frac{C}{T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (3.16)$$

où l'énergie libre F est calculée en utilisant le théorème de Pauli⁽³³⁾. Les calculs sont donnés dans le chapitre IV et nous avons finalement obtenu :

$$\gamma = \gamma_d^{\circ} + \gamma_f^{\circ} + \frac{1}{4} \pi^2 N_f \Gamma \quad (3.17)$$

où γ_d° et γ_f° sont respectivement les coefficients γ obtenus pour une seule bande parabolique sans interaction, c'est à dire :

$$\gamma_i^{\circ} = \frac{1}{3} \pi^2 N_i (\epsilon_F) \quad (3.18)$$

(avec $i = d$ ou f)

Γ dépend essentiellement des rapports des densités d'états $z = N_d/N_f$ et des masses effectives $\mu = m_d^*/m_f^*$. Le calcul et l'expression finale de Γ sont données

dans le chapitre IV et nous résumons ici les points importants :

i) Dans le cas où $I_{df}^2 = I_{dd} I_{ff}$, $z = 1$ et $\mu = 0,5$ ou 1 , on trouve des rapports S_X/S_Y de l'ordre de 2 à 2,5 pour $S_X = 10$ (voir figure 1, chapitre IV) et S_X/S_Y de l'ordre de 4 à 4,5 pour $S_X = 20$.

Ces valeurs correspondent assez bien aux résultats expérimentaux pour UAl_2 et USn_3 , (voir tableau I, chapitre IV), car pour UAl_2 , $N_X/N_Y \approx 2,5$ et pour USn_3 , $N_X/N_Y \approx 4$.

Les densités d'états nues, que l'on a ainsi déduites à partir de ces valeurs de S_X et S_Y , sont pour UAl_2 et USn_3 de l'ordre de 3 à 4 états/eV. atome par direction de spin, ce qui correspond à une valeur certes grande, mais raisonnable pour les bandes étroites d et f des actinides.

ii) Si le rapport z des densités d'états est différent de 1, on obtient des résultats différents des précédents. Par exemple pour $z = 0,5$ ($N_f = 2N_d$) on obtient un rapport S_X/S_Y plus petit que 2,5 pour $I_{ff} > I_{dd}$ et plus grand (de l'ordre de 3) pour $I_{dd} > I_{ff}$.

Nous avons donc dans ce modèle une justification de la valeur $S = 10$ choisie pour les ajustements théoriques des propriétés de transport et un bon accord entre les rapports S_X/S_Y théoriques et expérimentaux.

3.3.3. La résistivité électrique.

Nous avons utilisé ce modèle pour le calcul de la résistivité électrique, en tenant compte de la diffusion des électrons de conduction par les fluctuations de spin des deux bandes étroites d et f. Nous nous sommes restreints au calcul de la loi en T^2 à basses températures, uniquement pour voir les modifications dues à l'introduction des deux bandes étroites.

Comme les électrons de conduction sont diffusés à la fois par les fluctuations de spin d et f, la résistivité s'écrit :

$$\rho = \frac{2\rho_0}{T} \int_0^{2k_{F_c}} \frac{q^3 dq}{k_{F_c}^4} \int \text{Im}(\chi_{dd} + \chi_{ff}) \frac{\omega d\omega}{(\exp(\omega/T) - 1)(1 - \exp(-\omega/T))} \quad (3.19)$$

où ρ_0 est toujours donné par (3.3).

Les calculs détaillés sont donnés dans le chapitre IV et nous résumons ici les résultats principaux :

La résistivité dépend essentiellement de S_χ et ξ , et donc, pour des valeurs de S_χ et ξ données, on obtient presque la même loi en T^2 que le calcul à une bande, ce qui montre que l'introduction explicite de deux bandes étroites ne modifie pas les courbes théoriques de la résistivité. Cependant, si le rapport S_χ/S_γ est relativement important, par exemple de l'ordre de 4 comme dans USn_3 , on obtient une valeur de S_χ de l'ordre de 20 et on peut donc ajuster les courbes de résistivité en prenant une valeur de T_{F_i} plus grande que la valeur de 300 K utilisée pour UAl_2 . Malgré cette augmentation, T_{F_i} reste petit et nous pouvons penser que l'origine de ce petit T_{F_i} est plutôt à chercher dans les approximations du modèle et en premier lieu dans la RPA

3.4. LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU AUX FLUCTUATIONS DE SPIN.

3.4.1. Rappel des résultats classiques.

Avant d'aborder dans le paragraphe suivant le problème du pouvoir thermoélectrique dû aux fluctuations de spin et son applications aux systèmes d'actinides, nous rappelons ici quelques résultats théoriques élémentaires qui seront utiles dans la suite.

Tout d'abord la formule classique du pouvoir thermoélectrique Q résultant de la diffusion des électrons par les phonons est ⁽³⁴⁾ :

$$Q = \frac{\pi^2 k_B}{3} \frac{T}{e T_F} x \quad (3.20)$$

où e est la charge négative de l'électron et :

$$x = \left(\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (3.21)$$

$\sigma(\epsilon)$ est la conductivité électrique et la dérivée apparaissant dans l'expression (3.21) est calculée au point $\epsilon = \epsilon_F$.

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, x est égal à $3/2$ et Q est négatif et linéaire en température.

Plus généralement, on peut écrire que la conductivité électrique $\sigma(\epsilon)$ est égale à ⁽³⁴⁾ :

$$\sigma(\epsilon) = \frac{e^2 \Lambda S_F}{12 \pi^3 \mu} \quad (3.22)$$

où Λ est le libre parcours moyen des électrons de conduction et S_F l'aire de la surface de Fermi. La quantité x est donc donnée par :

$$x = \left(\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F} = \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \ln S_F}{\partial \epsilon} \quad (3.23)$$

On voit sur (3.23) que le calcul de x et même tout simplement la détermination de son signe ne sont pas évidents. D'après Ziman ⁽³⁴⁾ le premier terme est positif car les électrons de plus grande énergie sont plus difficilement diffusés, ce

qui augmente leurs libres parcours moyens.

D'autre part, le second terme de (3.23) dépend clairement de la forme de la surface de Fermi et la valeur de x en dépend donc fortement. En effet, x est égal à $3/2$ si la surface de Fermi est une sphère d'électrons à l'intérieur de la première zone de Brillouin, mais a une valeur plus petite si la surface de Fermi est déformée au voisinage des bords de zone, et devient négatif quand les trous deviennent prédominants pour atteindre finalement la valeur $- 3/2$ pour le cas théorique d'une surface de Fermi formée uniquement d'une sphère de trous. On peut donc conclure que x diminue quand le nombre d'électrons de conduction par atome augmente.

La théorie élémentaire donne donc un pouvoir thermoélectrique linéaire avec la température et dont le signe varie avec la forme de la surface de Fermi. En fait, à basses températures, on doit aussi observer un pic dû à ce qu'on appelle le "phonon drag", correspondant à un effet d'entraînement des phonons par les électrons à cause de l'interaction électron-phonon. Le pic de "phonon drag" doit arriver à une température de l'ordre de $\theta_D/5$ à $\theta_D/10$, où θ_D est la température de Debye. Le pic de "phonon-drag" peut avoir une valeur numérique importante, même de l'ordre d'une fraction de k_B/e ⁽³⁴⁾ et doit être négatif si la diffusion par les phonons est essentiellement normale, alors qu'il doit être positif si les processus Umklapp sont prédominants ⁽³⁸⁾.

Enfin, il faut remarquer que la formule (3.20) avec $x = 3/2$ donne un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de $- 2$ à $- 5 \mu V/K$ à $300 K$, ce qui est relativement faible.

En fait, l'accord entre la théorie élémentaire que nous venons juste de rappeler et les expériences même pour les métaux simples n'est pas très bon pour le pouvoir thermoélectrique et de toutes façons bien pire dans ce cas que dans le cas de la résistivité électrique. Par exemple, le premier métal alcalin, le Lithium, qui doit avoir une surface de Fermi pratiquement sphérique, a un pouvoir thermoélectrique franchement positif ⁽²¹⁾. Les métaux nobles comme le Cuivre, l'Argent et l'Or ont aussi des pouvoirs thermoélectriques positifs ($x = - 1,7$ pour le Cuivre, $x = - 1,1$ pour l'Argent et $x = - 1,5$ pour l'Or) ⁽²¹⁾. Dans le cas du Cuivre, Ziman ⁽³⁵⁾ a

cherché à expliquer théoriquement la forte valeur négative de x , mais, bien qu'il obtienne une valeur de x nettement inférieure à $3/2$, il n'arrive pas à obtenir une valeur égale à $-1,7$. Un calcul de bandes plus raffiné a donné un meilleur accord avec l'expérience⁽³⁶⁾.

On peut donc dire que la théorie classique présentée ici n'arrive pas réellement à expliquer les valeurs du pouvoir thermoélectrique dans les métaux nobles. Par contre, les métaux nobles ont un maximum de Q à basses températures (à 20 K pour l'Or et l'Argent et à 70 K pour le Cuivre) et ce pic est certainement explicable par le "phonon-drag".

Pour revenir aux systèmes présentant des fluctuations de spin, nous avons montré sur les figures 3-9 et 3-10 le pouvoir thermoélectrique du Palladium, Platine et des actinides presque magnétiques Neptunium, Plutonium et UAl_2 . On voit tout d'abord que l'ordre de grandeur de Q dans ces systèmes est nettement plus grand que les valeurs typiquement obtenues dans le cas des électrons libres. Par ailleurs, les courbes de Pu et de UAl_2 présentent des forts pouvoirs thermoélectriques positifs avec une tendance à saturer à hautes températures et un minimum négatif à basses températures. Ces résultats diffèrent nettement des lois linéaires obtenues dans la théorie élémentaire.

On peut donc penser que, dans ces systèmes qui présentent des fluctuations de spin, le principal mécanisme qui contribue aux pouvoirs thermoélectriques est la diffusion des électrons par les paramagnons, comme dans le cas de la résistivité électrique et que le terme classique de diffusion par les phonons peut être négligé en première approximation, car il doit être beaucoup plus petit que le terme dû aux fluctuations de spin. Ce dernier point est confirmé par la comparaison des figures 3-8, 3-9 et 3-10 où on voit les systèmes à fluctuations de spin (Pd, Pt, Np, Pu et UAl_2) avoir des pouvoirs thermoélectriques bien plus grands que ceux des métaux d'actinides normaux (Th et U). Le calcul du pouvoir thermoélectrique dû aux paramagnons est présenté dans le paragraphe suivant et le chapitre V.

3.4.2. Le pouvoir thermoélectrique des systèmes presque magnétiques

Nous présentons maintenant un calcul du pouvoir thermoélectrique Q dû à la diffusion des électrons par les fluctuations de spin provenant d'une bande étroite i (de caractère $5f$ dans les actinides) et ce calcul sera appliqué aux métaux et composés presque magnétiques. Rappelons que les courbes expérimentales du pouvoir thermoélectrique des actinides, du Palladium et du Platine ont déjà été présentées sur les figures 3-8, 3-9 et 3-10 au début de ce chapitre. Nous discutons ici successivement les hypothèses du calcul, les résultats théoriques et la comparaison avec les expériences. Les détails de calcul sont donnés dans le chapitre V.

3.4.2.1. Hypothèses du calcul

Rappelons les différentes hypothèses du calcul :

i) le calcul de Q est fait dans le modèle de fluctuations de spin précédemment décrit (§ 3.2) où on considère une bande large c et une bande étroite i et où on tient compte explicitement de la dépendance en température de la susceptibilité dynamique de la bande i .

ii) Le calcul de Q est fait, en tenant compte de la diffusion des électrons d'une bande large c , par les fluctuations de spin d'une bande étroite i toutes les deux paraboliques, ce qui constitue certainement une approximation grossière, d'autant plus que le pouvoir thermoélectrique Q est sensible aux détails de la surface de Fermi. C'est pourquoi, nous avons cherché à décrire simplement une distorsion de la surface de Fermi par rapport au cas d'une sphère.

iii) Nous avons tenu compte à la fois des processus Normaux et Umklapp dans le mécanisme de diffusion des électrons par les paramagnons et, si nous anticipons sur les résultats, nous pouvons dire que l'introduction des processus Umklapp est importante pour le calcul du pouvoir thermoélectrique et ne l'est pas beaucoup pour les autres propriétés de transport. Le calcul des processus Umklapp est fait pour un réseau cubique simple, en ne gardant que les plus petits vecteurs du réseau réciproque et en utilisant la procédure de calcul introduite par Ziman pour le cas de la diffusion électron-phonon ⁽³⁴⁾.

iv) Nous avons aussi négligé la contribution due aux phonons par rapport à la contribution due aux fluctuations de spin. Ceci est parfaitement justifié car, dans le cas du pouvoir thermoélectrique, on doit ajouter les quantités ρQ et à la fois la résistivité ρ et le pouvoir thermoélectrique Q sont beaucoup plus petits pour les éléments sans fluctuations de spin tels que le Thorium et l'Uranium (figure 3-8) que pour les systèmes presque magnétiques tels que le Neptunium, le Plutonium et UAl_2 (figure 3-9).

v) Enfin, nous n'avons pas tenu compte d'effet de "phonon-drag" ou de "paramagnon-drag". On peut penser qu'un tel effet de paramagnon-drag donnerait un pic à une température de l'ordre de la température de fluctuation de spin⁽³⁹⁾. Ce point pourrait être important dans le cas de UAl_2 , comme nous le verrons plus tard.

3.4.2.2. Résultats théoriques.

L'expression (3.1) de la résistivité suppose que le rayon k_F de la sphère de Fermi des électrons de conduction est beaucoup plus petit que la dimension de la zone de Brillouin. Mais, dans la diffusion électron-paramagnon, on a en général la relation :

$$\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{G} \quad (3.24)$$

reliant les vecteurs d'onde \vec{k} et \vec{k}' des électrons au vecteur d'onde \vec{q} du paramagnon et au vecteur \vec{G} du réseau réciproque. Si \vec{k} se trouve à l'intérieur de la première zone de Brillouin, le processus est "Normal" ($\vec{G} = 0$) et si \vec{k} est à l'extérieur, le processus est appelé un processus "Umklapp" ($\vec{G} \neq 0$). Pour calculer les propriétés de transport, nous suivons les calculs précédents de Ziman⁽³⁴⁾ et Rösler⁽³⁷⁾ et nous approximons la première zone de Brillouin par une sphère de rayon $G/2$.

Les calculs détaillés sont donnés dans le chapitre V et nous ne donnons ici que les résultats. Le pouvoir thermoélectrique Q est donné par (3.20) avec x égal à

$$x = x_0 + \frac{\alpha}{\beta} \quad (3.25)$$

avec

$$\alpha = \int_0^{\infty} \frac{dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} \left[\frac{\pi^2}{3} x_0 y A_3(Ty) - \frac{1}{2} y^3 A_1(Ty) - \frac{2}{3} y (y^2 + 4\pi^2) \text{Im}\chi(2k_{F_c}, Ty) \right] \quad (3.26)$$

$$\beta = \int_0^{\infty} \frac{dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} \left[y^3 A_1(Ty) + \frac{\pi^2}{3} y A_3(Ty) - \frac{y^3}{6} A_B(Ty) \right] \quad (3.27)$$

Les fonction $A_n(\omega)$ sont des sommes d'une contribution normale $A_n^N(\omega)$ et d'une contribution Umklapp $A_n^U(\omega)$:

$$A_n(\omega) = A_n^N(\omega) + A_n^U(\omega) \quad (3.28)$$

avec

$$A_n^N(\omega) = \frac{1}{(k_{F_c})^{n+1}} \int_0^{G/2} q^n \text{Im}\chi(q, \omega) dq \quad (3.29)$$

$$A_n^U(\omega) = \frac{z}{G(k_{F_c})^{n+1}} \int_{G-2k_{F_c}}^{G/2} q dq \int_{G-q}^{2k_{F_c}} K^{n-1} \text{Im}\chi(K, \omega) dK \quad (3.30)$$

où z est le nombre de coordination.

Dans les expressions (3.25) et (3.26), x_0 est la valeur de x pour une bande de conduction seule ; x_0 est donc égal à $3/2$ si la surface de Fermi est une sphère d'électrons mais x_0 diminue quand la surface de Fermi se déforme et x_0 atteint finalement la valeur $-3/2$ pour le cas théorique d'une surface de Fermi formée uniquement d'une sphère de trous.

Les résultats essentiels de Q peuvent être résumés ainsi :

- i) Le pouvoir thermoélectrique dû uniquement aux processus normaux est négatif et à peu près linéaire avec la température, mais il peut atteindre des valeurs importantes, de l'ordre de plusieurs dizaines de $\mu\text{V/K}$ à 300 K.

ii) Le pouvoir thermoélectrique total ne varie pratiquement pas avec le facteur de renforcement d'échange S_X . Les trois paramètres du modèle sont donc $\xi = k_{F_c} / k_{F_i}$, $\lambda = G/2k_{F_c}$ et x_0 . Les résultats sont donnés sur les figures 2 et 3 du chapitre V où nous avons fait varier d'une part les paramètres λ et ξ pour $x_0 = 3/2$ et d'autre part les paramètres ξ et x_0 pour $\lambda = 1$. On voit donc que, pour une surface de Fermi sphérique ($x_0 = 3/2$), le pouvoir thermoélectrique reste négatif mais présente une très nette courbure positive, alors que, quand la surface de Fermi se déforme ($x_0 = 1$ ou $1/2$), on peut obtenir des pouvoirs thermoélectriques changeant de signe avec la température ou même toujours positifs.

iii) Les résistivités électriques et thermique ne sont pratiquement pas modifiées par l'introduction des processus Umklapp, puisque seulement la valeur limite de hautes températures de la résistivité est changée.

Cette évaluation de la variation de Q avec les différents paramètres est assez grossière, car $\lambda = G/2k_{F_c}$ et x_0 ne sont évidemment pas des paramètres indépendants ; en effet, pour λ fixé et une certaine géométrie de la zone de Brillouin, on obtient dans un modèle donné une certaine forme de la surface de Fermi et par conséquent une certaine valeur de x_0 . Ce point est discuté dans le paragraphe suivant.

3.4.2.3. Comparaison avec l'expérience.

A la fin du chapitre V, nous avons présenté une comparaison des courbes théoriques avec les courbes expérimentales des figures 3-9 et 3-10 pour le Pd, Pt, Np, Pu et UAl_2 . Nous ne pouvons pas faire ici une comparaison détaillée entre la théorie et l'expérience, car il est difficile de calculer les différents paramètres λ , ξ et x_0 pour chacun des systèmes discutés. En conséquence, nous ne présenterons ici qu'une comparaison qualitative et nous discuterons finalement les imperfections du modèle ainsi que les moyens de l'améliorer.

Le pouvoir thermoélectrique du Platine et du Palladium est négatif, excepté à basses températures. Dans le cas des métaux de transition, la bande large c est la bande s et la bande étroite i est la bande d . Les courbes

expérimentales pourraient alors être interprétées par les courbes de la figure 2 du chapitre V obtenues pour λ proche de 1 ou 2 et par exemple T_{F_c}/T_{F_i} de l'ordre de 5, $\xi=1$ et $T_{F_i} \approx 2000$ K ; ces deux dernières valeurs sont les mêmes que celles utilisées précédemment pour ajuster la résistivité du Palladium. De plus, la valeur de T_{F_i} est raisonnable pour le Palladium, car l'énergie de Fermi y est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV et que T_{F_i} est beaucoup plus grand pour le Palladium qui est un métal de transition que pour les actinides qui ont une bande f. On peut aussi remarquer que $|Q|$ a une grande valeur à hautes températures, ce qui est en bon accord avec les fortes valeurs théoriques qu'on peut obtenir dans notre modèle de fluctuations de spin. Enfin, les pics positifs observés à basses températures dans le Platine et le Palladium pourraient être interprétés par un effet de "paramagnon-drag"⁽³⁹⁾ ou de phonon-drag⁽²¹⁾.

La figure 3-9 montre les courbes expérimentales du pouvoir thermoélectrique du Neptunium, Plutonium et de UAl_2 . Le pouvoir thermoélectrique de Pu et UAl_2 est négatif à basses températures, change de signe vers 30-40 K et montre une tendance à la saturation à hautes températures.

Dans le cas des actinides, la bande i est la bande 5f et la bande c est formée des bandes s et d et on néglige ici l'hybridation d-f comme dans le calcul de la résistivité. Le pouvoir thermoélectrique du Plutonium peut être raisonnablement comparé à la courbe $\xi = 1$ et $x_0 = 0,5$ de la figure 3 du chapitre V en prenant T_{F_i} de l'ordre de 300 K et un rapport T_{F_c}/T_{F_i} de l'ordre de 20, mais la courbe théorique est pratiquement linéaire au lieu de saturer à hautes températures. Une comparaison analogue peut être faite pour le composé UAl_2 . Donc, bien qu'on ne puisse pas ajuster réellement le pouvoir thermoélectrique de Pu et UAl_2 , le modèle théorique prédit l'allure générale et le bon ordre de grandeur. Dans le cas du Neptunium, une valeur de T_{F_i} égale à 620 K avait été prise pour ajuster la courbe de résistivité ; une explication possible du pouvoir thermoélectrique Q pourrait être de considérer que la valeur positive de θ au-dessous de 250 K est dû à un autre phénomène tel que le "paramagnon-drag"⁽³⁹⁾.

Le calcul présenté ici, qui est à notre connaissance le premier calcul détaillé du pouvoir thermoélectrique dû aux fluctuations de spin, doit

être considéré comme une première étape. En effet, ce calcul décrit d'une manière approchée les processus Umklapp, considère deux bandes paraboliques et néglige enfin les effets éventuels de phonon ou de paramagnon-drag. Cependant, ce calcul est plus élaboré théoriquement que les calculs analogues sur le pouvoir thermoélectrique dû aux phonons⁽³⁸⁾ car il tient compte de la dépendance de $\chi(q, \omega)$ en q , ω et température ; d'autre part, les résultats théoriques donnent l'ordre de grandeur et qualitativement l'allure générale des pouvoirs thermoélectriques d'actinides. On voit toutefois que, pour obtenir une tendance à la saturation à hautes températures, il faudrait avoir une valeur de x qui passe par un minimum négatif et augmente ensuite rapidement avec la température, ce qui n'est pas le cas des calculs présentés ici.

Le calcul précédent pourrait être amélioré dans les directions suivantes : tout d'abord, il faudrait avoir une meilleure description des processus Umklapp et en particulier ne pas utiliser l'approximation de Ziman ; en effet, un calcul numérique exact qui tienne réellement compte de la géométrie de la figure 1 du chapitre V, est théoriquement possible bien que difficile à faire. Ensuite, il faudrait avoir une meilleure description des bandes ; la première étape serait de calculer x_0 en fonction de λ pour une géométrie donnée de la zone de Brillouin et pour un modèle donné et l'étape ultérieure serait d'utiliser des calculs de bandes plus réalistes. Ce calcul permettrait éventuellement d'obtenir une valeur de x variant rapidement avec la température. La troisième amélioration serait de considérer les effets de paramagnon-drag qui doivent être importants à basses températures. Enfin, il serait intéressant d'avoir de nouvelles mesures expérimentales, en particulier sur les systèmes presque magnétiques du tableau 3-1.

REFERENCES

- 1) P. Lederer et D. L. Mills, Phys. Rev. 165, 837 (1968)
- 2) A. B. Kaiser et S. Doniach. Int. J. of Magnetism, 1, 11 (1970)
- 3) R. Jullien, M. T. Béal-Monod et B. Coqblin, Phys. Rev. B 9, 1441 (1974)
- 4) R. Jullien, Thèse, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1974)
- 5) F. Y. Fradin dans Plutonium 1975 and others actinides, Blank et Linder, ed. (New Holland - American Elsevier, 1976) p. 459
- 6) J. M. Fournier, Communication à la conférence internationale de Magnétisme (Amsterdam 1976)
- 7) W. J. Nellis et M. B. Brodsky dans "Electronic Structure and Related Properties of the Actinides", Darby et Freeman, ed. (Academic Press, 1964) chapitre 12.
- 8) R. Jullien et B. Coqblin dans Plutonium 1975 (ref. 5) p. 425 et references à l'intérieur.
- 9) K. H. J. Buschow et H. J. Van Daal dans Magnetism and Magnetic Materials A. I. P. Conf. Proceedings n° 5 (1971), p. 1464.
- 10) A. R. Harvey, M. B. Brodsky et W. J. Nellis, Phys. Rev. B 7, 4137 (1973) et M. B. Brodsky, Phys. Rev. B 9, 1381 (1974).
- 11) R. J. Trainor, M. B. Brodsky et H. V. Culbert, Phys. Rev. Lett. 34, 1019 (1975)
- 12) N. F. Berk et J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters, 17, 433 (1966)
- 13) S. Doniach et S. Engelsberg, Phys. Rev. Lett. 17, 750, (1966)
- 14) W. F. Brinkman et S. Engelsberg, Phys. Rev. 169, 417 (1968)
- 15) M. H. Van Maaren, H. J. Van Daal, K. H. J. Buschow et C. J. Schinkel, Solid State Comm. 14, 145 (1974)
- 16) R. O. A. Hall et J. A. Lee, dans Plutonium 1970, W. N. Miner ed. (1970) p. 35
- 17) J. F. Andrew, J. Phys. Chem. Solids 28, 577 (1967)
- 18) F. Steglich, communication privée
- 19) G. T. Meaden, Proc. of the Royal Soc. A 276, 553 (1963)
- 20) R. Lallement, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1617 (1963)
- 21) R. P. Huebener, "Thermoelectricity in metals and alloys" dans Solid State Physics, Vol. 27, p. 64 (1972)
- 22) R. Smoluchowski, Phys. Rev. 125, 1577 (1962)
- 23) F. Y. Fradin, Phys. Rev. Lett. 33, 158 (1974)

- 24) Y. A. Rocher, *Advan. Phys.* 2, 233 (1962)
- 25) S. Doniach dans "Electronic Structure and related properties of the Actinides" Darby et Freeman, ed. (Academic Press, 1964), chapitre 2.
- 26) N. Rivier et V. Zlatic, *J. of Phys. F* 2, L87 et L 99 (1972)
- 27) A. B. Kaiser, *Phys. Rev. B* 3, 3040 (1971)
- 28) R. Jullien et B. Coqblin, *J. of Low Temp. Phys.* 19, 59 (1975)
- 29) R. Jullien, *J. of Low Temp. Phys.* 17, 539 (1974)
- 30) R. Jullien et B. Coqblin, *Journal de Physique, Lettres*, 35, L-197, (1974)
- 31) R. J. Trainor, M. B. Brodsky and G. S. Knapp dans *Plutonium 1975 and other actinides*, H. Blank et R. Linder, ed. (North Holland/American Elsevier, 1976), p. 475
- 32) R. Jullien et B. Coqblin, *J. Low Temp. Phys.* 22, 437 (1976) et M. Brodsky, *Phys. Rev. B* 9, 1381 (1974)
- 33) D. L. Mills, M. T. Béal-Monod et P. Lederer dans *Magnetism*, vol. 5, Rado et Suhl, eds. (Academic Press, 1973)
- 34) J. Ziman, *Electrons and Phonons* (Clarendon Press, 1960), p. 396 à 412.
- 35) J. Ziman, *Advances in Physics* 10, 1 (1961)
- 36) J. Yamashita et S. Asano. *Prog. Theor. Phys.* 50, 1110 (1973)
- 37) M. Rösler, *Phys. Stat. Sol.* 37, 391 (1970).
- 38) J. Ziman, *Proc. Roy. Soc. A* 226, 436 (1954)
- 39) A. B. Kaiser, *A. I. P. Conf. Proceedings* 29, 364 (1976)
- 40) Voir chapitre IV, cette thèse.

CHAPITRE IV

CHALEUR SPECIFIQUE ET RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE À BASSES TEMPERATURES
DES SYSTÈMES D'ACTINIDES PRESQUE FERROMAGNÉTIQUES DANS UN MODÈLE
DE DEUX BANDES d ET f COUPLÉES

Low-Temperature Specific Heat and Electrical Resistivity of Nearly Ferromagnetic Actinide Systems Within a Coupled *d* and *f* Band Model

J. R. Iglesias-Sicardi,* A. A. Gomes,† R. Jullien, and B. Coqblin

Laboratoire de Physique des Solides, Centre d'Orsay, Orsay, France

(Received February 27, 1976)

*In order to describe nearly ferromagnetic actinide systems we present here a spin-fluctuation model which considers two narrow *d* and *f* bands and which takes into account the two-body *d*-*f* coupling parameter J_{df} . The magnetic susceptibility, the γ -coefficient of the linear T term of the electronic specific heat, and the T^2 coefficient of the electrical resistivity are derived at low temperatures and a comparison with experiments is presented. This model improves the description of compounds such as UAl_2 and USn_3 with respect to previous single-*f*-band theories and yields an estimation of the enhancement factor of the low-temperature magnetic susceptibility in satisfactory agreement with experimental data.*

1. INTRODUCTION

Physical interest in pure actinide metals and many intermetallic actinide systems is mainly due to their experimental properties, which are intermediate between those of rare earths and transition metals (for a review see Ref. 1). This experimental behavior is at present attributed to the following characteristics of actinide systems: First, the *5f* electrons exhibit itinerant character, due to their smaller localization than in rare earths.¹ The *d* bands (present in all above-mentioned cases) play an important role in actinide systems through *d*-*f* hybridization^{2,3} and *d*-*f* coupling.³ In particular, the *d*-*f* hybridization results from the spatial extension of the *5f* states; this differs from rare earths, where the coupling between the conduction states and the localized *4f* states is of indirect exchange type. Also, many actinide systems present anomalous physical properties, e.g., magnetic susceptibility,

*On leave of absence from Departamento de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

†Permanent address: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brasil.

electronic specific heat, and electrical resistivity, which can be attributed to uniform spin fluctuations due to the nearly magnetic character of those systems (see, e.g., Ref. 4).

A theoretical model⁵ of ferromagnetic spin fluctuations arising from the narrow $5f$ band of the actinides and scattering the conduction electrons has been proposed to account for the anomalous resistivities of actinide metals Np and Pu and some intermetallic actinide compounds. This theoretical model has been extended to the case of antiferromagnetic-like spin fluctuations in order to explain in a better way both the electrical resistivity and magnetic susceptibility.⁶ At present we distinguish two groups of nearly magnetic actinide compounds⁴: (i) compounds such as UAl_2 , USn_3 , $NpRh_3$, UAl_4 , $PuRh_2$, and $PuZn_2$, which are assumed to be nearly ferromagnetic, and (ii) pure Np and Pu and compounds such as UAl_3 , $PuIr_2$, $PuRu_2$, UGa_3 , and $PuAl_2$, which are assumed to be of nearly antiferromagnetic character.^{6,7} Also, this theoretical model, in the ferromagnetic case, can account for the nuclear spin relaxation rate of Al in UAl_2 and $PuAl_2$,⁸ and for the thermal conductivity of Pu.⁹ Among those actinide systems that can be explained by the spin-fluctuation theory, we mention the case of UAl_2 , which appears as the best example of a ferromagnetic spin-fluctuation system; in fact, recent calorimetric investigations have given an unambiguous test of this hypothesis.⁹

If the above theory explains qualitatively the main anomalous physical properties of nearly ferromagnetic actinide systems, some difficulties appear when a quantitative comparison with experiments is proposed.* Let us recall here two main criticisms related to the order of magnitude of the parameters used:

1. The Stoner enhancement factor S is generally chosen to be of the order of ten in order to fit the experimental resistivity curves. This value is generally considered as too large,* especially if it is compared directly with the experimental values of the magnetic susceptibility and of the γ coefficient of the electronic specific heat.

2. The Fermi temperature of the $5f$ band is assumed to be very small, i.e., 300–1000 K, which is certainly too small a value for a $5f$ band,¹ as verified from band calculations.

These criticisms have to be discussed in the light of the approximations of the model. One main approximation, which has been partially discussed,⁴ is the use of the RPA at high temperatures. Another main approximation is the use of a single interacting band to derive the electrical resistivity and thus to neglect the role of the d electrons.⁶ The d electrons will modify the above-mentioned theory⁵ through the following mechanisms: either directly via the d - f hybridization (i.e., inside the one-body terms of the Hamiltonian), or via the d - f coupling (i.e., through the two-body terms). The

*See, for example, the discussion after the paper of R. Jullien and B. Coqblin at the Baden-Baden Conference.⁴

purpose of the present paper is to study the influence of the d electrons on the physical properties connected with spin fluctuations by considering only the second mechanism, i.e., by including the two-body coupling parameters between the two d and f bands. In this first approach, we neglect always the one-body d - f hybridization, and the influence of the d electrons comes only from the d - f coupling. Anyway, the role of the d - f hybridization on the spin-fluctuation propagator is expected to be a modification of the one-electron susceptibilities and the introduction of effective \mathbf{q} -dependent Coulomb interactions.³ These effects, however, are a subject in themselves and are not treated in this paper, which has the purpose of considering the isolated effect of the d - f coupling.

Also, we restrict ourselves here to the low-temperature case and we will study the magnetic susceptibility, the electronic specific heat, and the electrical resistivity near 0 K. Finally, for later discussion, let us recall here the main results of the single-band spin-fluctuation theory, which are well known in the case of uniform ferromagnetic spin fluctuations and which are contained in the theory mentioned above⁴:

1. The magnetic susceptibility χ is enhanced at $T=0$ by a factor S , the Stoner enhancement factor, from its usual paramagnetic Pauli value.

2. The electronic specific heat coefficient γ is enhanced at $T=0$ by a factor smaller than S but diverging also, as $\log S$,^{10,11} at the ferromagnetic instability.

3. A large T^2 term appears in the low-temperature electrical resistivity.^{5,12}

The purpose of this present paper is to discuss how these results are modified when we consider the presence of another narrow band, here the d band, coupled with the preceding one, the $5f$ band.

2. THEORETICAL MODEL

2.1. The Hamiltonian

Let us consider a paramagnetic metal with two narrow bands; this metal could be, for example, a pure actinide metal (with its narrow $6d$ and $5f$ bands) or an intermetallic actinide compound (with its d band and its $5f$ band), but also it could be a two- d -band metal, since we neglect hybridization throughout this paper. So to remain more general let us start from two narrow bands with band indices α and β . In fact, in the following, to derive the electrical resistivity, we will introduce a third band which will be essentially conducting in character: the s band in the case of actinide metals or intermetallics. But we assume that this band does not contribute to the magnetic susceptibility and the electronic specific heat; in other words, we

assume that its density of states at the Fermi level is much smaller than those of the two considered narrow bands. So, we do not consider this conduction band inside the spin-fluctuation Hamiltonian, which takes into account only the two α and β bands but with all the intra- and interband correlations between them. Also, as mentioned in Section 1, we neglect the hybridization between the two bands or between them and the conduction band.

So let us write

$$H = H_\alpha + H_\beta + H_{\alpha\beta} \quad (1)$$

where H_α (H_β) is the Hamiltonian for the α (β) band and takes the well-known form¹³:

$$H_\alpha = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^\alpha c_{i\sigma}^{\dagger\alpha} c_{j\sigma}^\alpha + U_{\alpha\alpha} \sum_i n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\alpha \quad (2)$$

$c_{i\sigma}^{\dagger\alpha}$ and $c_{i\sigma}^\alpha$ are the usual creation and annihilation operators and, as usual

$$n_{i\sigma}^\alpha = c_{i\sigma}^{\dagger\alpha} c_{i\sigma}^\alpha \quad (3)$$

T_{ij}^α is the α -electron kinetic energy and $U_{\alpha\alpha}$ is the Coulomb integral describing the repulsion between two α electrons of opposite spins on the same site i of the lattice.

Similarly, H_β is given by (2) by changing α into β . The α and β bands are supposed to be nondegenerate in this work. Clearly this assumption, made for reasons of simplicity, could be removed using methods described below, initially adapted to this situation. For real f and d bands, as in actinide systems, we retain this approximation but we want to clearly point out that this is one of the hypotheses of the model.

The coupling Hamiltonian $H_{\alpha\beta}$ is given generally by¹⁴

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta} = & U_{\alpha\beta} \sum_i (n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\beta + n_{i\uparrow}^\beta n_{i\downarrow}^\alpha) + (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \sum_i (n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\uparrow}^\beta + n_{i\downarrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\beta) \\ & - J_{\alpha\beta} \sum_i (S_i^{+\alpha} S_i^{-\beta} + S_i^{-\alpha} S_i^{+\beta}) \\ & - J_{\alpha\beta} \sum_i (c_{i\uparrow}^{\dagger\alpha} c_{i\uparrow}^\beta c_{i\downarrow}^{\dagger\alpha} c_{i\downarrow}^\beta + c_{i\downarrow}^{\dagger\beta} c_{i\downarrow}^\alpha c_{i\uparrow}^{\dagger\beta} c_{i\uparrow}^\alpha) \end{aligned} \quad (4)$$

with:

$$S_i^{+\alpha} = c_{i\uparrow}^{\dagger\alpha} c_{i\downarrow}^\alpha, \quad S_i^{-\alpha} = c_{i\downarrow}^{\dagger\alpha} c_{i\uparrow}^\alpha \quad (5)$$

$U_{\alpha\beta}$ and $J_{\alpha\beta}$ are, respectively, the Coulomb and exchange integrals between α and β electrons on the same site.

Neglecting the last term of (4), which describes some kind of spin pairing between the two bands, we transform the remaining terms in order to show explicitly the charge and spin interactions, the latter being expressed in a rotationally invariant form:

$$H_{\alpha\beta} = (U_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}J_{\alpha\beta}) \sum_i n_i^\alpha n_i^\beta - 2J_{\alpha\beta} \sum_i \mathbf{S}_i^\alpha \cdot \mathbf{S}_i^\beta \quad (6)$$

where $n_i^{\alpha(\beta)}$ is the total number of α (β) electrons, given by

$$n_i^\alpha = n_{i\uparrow}^\alpha + n_{i\downarrow}^\alpha \quad (7)$$

and where \mathbf{S}_i^α is the vector spin operator defined as usual.

Neglecting, as usual, interband charge fluctuations described by the first term of (6), we retain finally the following Fourier-transformed interacting Hamiltonian:

$$H_{\alpha\beta} = -2(J_{\alpha\beta}/\Omega) \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^\alpha \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}^\beta \quad (8)$$

where Ω is the volume of the crystal.

2.2. The Dynamical Susceptibilities

In the framework of the mean field approximation and if the external frequency- and wavevector-dependent magnetic field $\mathbf{h}_{\text{ext}}^\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ [$\mathbf{h}_{\text{ext}}^\beta(\mathbf{q}, \omega)$] acting on the α (β) spin is included, one gets the following effective magnetic field acting on the α spins:

$$\mathbf{h}_{\text{eff}}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{h}_{\text{ext}}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) + J_{\alpha\beta} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\beta \quad (9)$$

where

$$\mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\beta = g\mu_B \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^\beta \rangle \quad (10)$$

Using the linear response of the uncoupled α (β) bands, $\chi^{0\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ [$\chi^{0\beta}(\mathbf{q}, \omega)$], which is given within the RPA by

$$\chi^{0\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega) [1 - U_{\alpha\alpha} \chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)]^{-1} \quad (11)$$

where $\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ is the one-electron linear response of the α band, one gets

$$\mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\alpha = \chi^{0\alpha}(\mathbf{q}, \omega) [\mathbf{h}_{\text{ext}}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) + J_{\alpha\beta} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\beta] \quad (12)$$

and a similar expression for $\mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\beta$ by changing α into β .

Then, one obtains a linear system which can be written as

$$\begin{pmatrix} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\alpha \\ \mathbf{m}_{\mathbf{q}}^\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{\beta\alpha}(\mathbf{q}, \omega) & \chi_{\beta\beta}(\mathbf{q}, \omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{h}_{\text{ext}}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) \\ \mathbf{h}_{\text{ext}}^\beta(\mathbf{q}, \omega) \end{pmatrix} \quad (13)$$

The generalized dynamical susceptibilities $\chi_{\gamma\gamma'}(\mathbf{q}, \omega)$ ($\gamma, \gamma' = \alpha, \beta$) can be evaluated from (11) and (12) and are equal to

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega) &= \chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)[1 - U_{\beta\beta}\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)]/D(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{\beta\beta}(\mathbf{q}, \omega) &= \chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)[1 - U_{\alpha\alpha}\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)]/D(\mathbf{q}, \omega) \\ \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) &= J_{\alpha\beta}\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)/D(\mathbf{q}, \omega)\end{aligned}\quad (14)$$

with

$$D(\mathbf{q}, \omega) = [1 - U_{\alpha\alpha}\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)][1 - U_{\beta\beta}\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)] - J_{\alpha\beta}^2\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega) \quad (15)$$

It is clear from (14) and (15) that in the absence of coupling between the two bands (here if $J_{\alpha\beta} = 0$) one recovers the usual RPA expressions [given by (11)] for the diagonal susceptibilities, the off-diagonal ones being zero.

The knowledge of the dynamical susceptibilities suffices to calculate all the physical properties we would like to study, i.e., the magnetic susceptibility, the electronic specific heat, and the electrical resistivity. Since $U_{\alpha\alpha}$, $U_{\beta\beta}$, and $J_{\alpha\beta}$ are parameters of the theory, it remains only to adopt a model for the band structure of the α and β electrons. If the band structure is given, the one-electron susceptibilities $\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ and $\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)$ are completely specified. In previous work^{4-6,8} we have taken a free-electron-like (i.e., parabolic) band to describe the single interacting band (i.e., the 5f band). Here we will use the same approximation for both the α and β bands, in order to clearly distinguish the effects coming from the coupling between the bands from effects associated with the details of the band structure. (See discussion at the end of Section 4.)

So, using parabolic bands, one has for $\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ [$\chi_0^\beta(\mathbf{q}, \omega)$] at $T = 0$ the classical result

$$\chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega) = N_\alpha[L_\alpha(\mathbf{q}) + i\phi_\alpha(\mathbf{q})\omega] \quad (16)$$

where N_α is the α -electron density of states at the Fermi level, $L_\alpha(\mathbf{q})$ is the Lindhard function

$$L_\alpha(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{k_{F\alpha}}{q} \left[1 - \left(\frac{q}{2k_{F\alpha}} \right)^2 \right] \ln \left| \frac{1 + (q/2k_{F\alpha})}{1 - (q/2k_{F\alpha})} \right| \right\} \quad (17)$$

and

$$\phi_\alpha(\mathbf{q}) = -(m_\alpha^*/k_{F\alpha}q)\Theta(q - 2k_{F\alpha}) \quad (18)$$

In the last expressions q is the modulus of \mathbf{q} , $k_{F\alpha}$ is the Fermi wave vector of the α band, m_α^* is the effective mass for the α electrons, and $\Theta(x)$ is defined as usual: $\Theta(x) = 0$ for $x > 0$ and $\Theta(x) = 1$ for $x < 0$.

2.3. Enhancement of the Magnetic Susceptibility

The experimental magnetic susceptibility χ of the coupled system can be obtained from the total magnetization $m_q^\alpha + m_q^\beta$, which is the response to an external, uniform, static magnetic field. From (14) one has

$$\chi = \chi_{\alpha\alpha}(0, 0) + \chi_{\beta\beta}(0, 0) + 2\chi_{\alpha\beta}(0, 0) \quad (19)$$

A natural extension of the exchange enhancement factor S for the magnetic susceptibility previously defined in the case of a single band is obtained here by taking the ratio between the general expression of χ given by (19) and the uncorrelated one (obtained when all the Coulomb and exchange parameters are equal to zero). Let us denote this enhancement factor by S_χ :

$$S_\chi = \frac{\chi_{\alpha\alpha}(0, 0) + \chi_{\beta\beta}(0, 0) + 2\chi_{\alpha\beta}(0, 0)}{\chi_0^\alpha(0, 0) + \chi_0^\beta(0, 0)} \quad (20)$$

Then, by use of (14)–(17) for $q = \omega = 0$, one obtains

$$S_\chi = \frac{1 + Z - I_{\alpha\alpha} - ZI_{\beta\beta} + 2I_{\alpha\beta}\sqrt{Z}}{(1 + Z)[(1 - I_{\alpha\alpha} - I_{\beta\beta}) + (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)]} \quad (21)$$

where we have used the following dimensionless parameters:

$$Z = N_\alpha/N_\beta; \quad I_{\alpha\alpha} = U_{\alpha\alpha}N_\alpha; \quad I_{\beta\beta} = U_{\beta\beta}N_\beta; \quad I_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}(N_\alpha N_\beta)^{1/2} \quad (22)$$

2.4. Enhancement of the γ Coefficient of the Electronic Specific Heat

We use the Pauli theorem¹⁵ to include the effect of the interband coupling $H_{\alpha\beta}$ in the free energy of the system. The interband-coupling-corrected free energy is

$$F = F_0 - 2 \int_0^{J_{\alpha\beta}} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^\alpha \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}^\beta \rangle_{(\lambda)} d\lambda \quad (23)$$

where the factor 2 comes directly from the expression (8) for $H_{\alpha\beta}$ and where F_0 represents the uncoupled part of the free energy:

$$F_0 = F_\alpha + F_\beta \quad (24)$$

In expression (23), the spin-spin correlation function $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^\alpha \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}^\beta \rangle_{(\lambda)}$ is to be calculated for all values λ of the interband coupling parameter. If this function is known, the integration from $\lambda = 0$ to $\lambda = J_{\alpha\beta}$ gives, through (23),

the total free energy. In Eq. (24), F_α (F_β) is the Coulomb-interaction-corrected free energy of the single α (β) band, given in the RPA by^{10,11}

$$F_\alpha = F_\alpha^0 - \frac{3}{2\pi^3} \Omega \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\infty \frac{d\omega}{\exp(\omega/T) - 1} \text{Im} \ln [1 - U_{\alpha\alpha} \chi_0^\alpha(\mathbf{q}, \omega)] \quad (25)$$

where T stands for $k_B T$ and ω for $\hbar\omega$.

The λ dependence of this spin-spin correlation function is obtained, as usual, through the expression of $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$, by use of the fluctuation-dissipation theorem:

$$\langle \mathbf{S}_\mathbf{q}^\alpha \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}^\beta \rangle_{(\lambda)} = \frac{3}{2} (2/\pi) \int_0^\infty n(\omega) \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega, \lambda) d\omega \quad (26)$$

where $n(\omega)$ is the usual boson distribution and where the factor $3/2$ takes care of the three equivalent spin directions (the coupled system is assumed to be in a paramagnetic phase). Then, after replacing the sum over \mathbf{q} by an integral one obtains

$$F = F_\alpha + F_\beta + \frac{3\Omega}{\pi^3} \int_0^{J_{\alpha\beta}} d\lambda \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\infty \frac{d\omega}{\exp(\omega/T) - 1} \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega, \lambda) \quad (27)$$

By use of the expression (14) and (15) for $\chi_{\alpha\beta}$ where we have replaced $J_{\alpha\beta}$ by λ , we can perform straightforwardly the integral over λ :

$$F = F_\alpha + F_\beta - \frac{3\Omega}{2\pi^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\infty \frac{d\omega}{\exp(\omega/T) - 1} \times \text{Im} [\ln D(\mathbf{q}, \omega) - \ln(1 - U_{\alpha\alpha} \chi_0^\alpha) - \ln(1 - U_{\beta\beta} \chi_0^\beta)] \quad (28)$$

We observe that, using the expression (25) for F_α and F_β , the two last terms of (28) are exactly cancelled out and the final expression for the total free energy of the system reduces to

$$F = F_\alpha^0 + F_\beta^0 - \frac{3\Omega}{2\pi^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\infty \frac{d\omega}{\exp(\omega/T) - 1} \text{Im} \ln D(\mathbf{q}, \omega) \quad (29)$$

Note that the direct cancellation of these terms is at the origin of the intuitive result that in the absence of coupling between bands [by use of expression (15) for $D(\mathbf{q}, \omega)$ with $J_{\alpha\beta} = 0$] the total free energy of the system must then reduce to the simple sum of the Coulomb-interaction-corrected free energies of the two independent bands: $F = F_\alpha + F_\beta$.

When $T \rightarrow 0$, only the low- ω expansion of $D(\mathbf{q}, \omega)$ is relevant to derive the extra T^2 contribution to the free energy coming from the third term of

(29). Up to the first order in ω , $D(\mathbf{q}, \omega)$ can be written as

$$\begin{aligned}
 D(\mathbf{q}, \omega) = & [1 - I_{\alpha\alpha}L_{\alpha}(\mathbf{q})][1 - I_{\beta\beta}L_{\beta}(\mathbf{q})] - I_{\alpha\beta}^2L_{\alpha}(\mathbf{q})L_{\beta}(\mathbf{q}) \\
 & - i\{\phi_{\alpha}[I_{\alpha\alpha} - (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\beta}(\mathbf{q})] \\
 & + \phi_{\beta}[I_{\beta\beta} - (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\alpha}(\mathbf{q})]\}\omega
 \end{aligned} \quad (30)$$

Then, after the change of variable $\omega = Tx$ and by use of

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^2}{6} \quad (31)$$

one obtains

$$F = F_{\alpha}^0 + F_{\beta}^0 + \frac{1}{8}\pi^2 N_{\alpha} \Gamma T^2 \quad (32)$$

with

$$\begin{aligned}
 \Gamma = & \int_0^{2\xi_{\alpha}} \frac{I_{\alpha\alpha} - (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\beta}(k)}{1 - I_{\alpha\alpha}L_{\alpha}(k) - I_{\beta\beta}L_{\beta}(k) + (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\alpha}(k)L_{\beta}(k)} \frac{k dk}{\xi_{\alpha}^2} \\
 & + \frac{Z}{\mu^2} \int_0^{2\xi_{\beta}} \frac{I_{\beta\beta} - (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\alpha}(k)}{1 - I_{\alpha\alpha}L_{\alpha}(k) - I_{\beta\beta}L_{\beta}(k) + (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\alpha}(k)L_{\beta}(k)} \frac{k dk}{\xi_{\beta}^2} \quad (33)
 \end{aligned}$$

where the upper integration limits ($2\xi_{\alpha}$ and $2\xi_{\beta}$) arise from the natural cutoff introduced by (18).

In the expression for Γ we have rescaled the parameters of the α and β bands to those of the conduction band by use of the following dimensionless parameters:

$$k = q/k_{Fs}; \quad \xi_{\alpha} = k_{F\alpha}/k_{Fs}; \quad \xi_{\beta} = k_{F\beta}/k_{Fs} \quad (34)$$

where k_{Fs} is the Fermi wave vector of the conduction band.

We have also used $\mu = m_{\alpha}^*/m_{\beta}^*$, and the functions $L_{\alpha}(k)$ and $L_{\beta}(k)$ appearing inside (33) are defined as $L_{\alpha}(q)$ and $L_{\beta}(q)$ just by replacing $q/k_{F\alpha}$ by k/ξ_{α} and $q/k_{F\beta}$ by k/ξ_{β} in formula (17).

If we make the change of variable $k' = k/\xi_{\alpha}$ we can see immediately that Γ does not depend on any parameter of the s band. Notice that the above rescaling to the conduction band is purely arbitrary and could have been performed to any other band; anyway, we have chosen this rescaling in order to conserve the symmetry between the α and β bands.

Then the third term of (32) yields an extra linear T term in the electronic specific heat. Defining as usual the γ coefficient of the linear T term of the total electronic specific heat by

$$\gamma = C_v/T = \partial^2 F/\partial T^2 \quad (35)$$

one obtains

$$\gamma = \gamma_\alpha^0 + \gamma_\beta^0 + \frac{1}{4}\pi^2 N_\alpha \Gamma \quad (36)$$

γ_α^0 and γ_β^0 are the usual uncorrelated γ coefficients for the α and β bands, given by

$$\gamma_\alpha^0 = \frac{1}{3}\pi^2 N_\alpha, \quad \gamma_\beta^0 = \frac{1}{3}\pi^2 N_\beta \quad (37)$$

Let us define, as for the magnetic susceptibility, an enhancement factor, denoted here by S_γ , equal to the ratio between the general expression for γ given by (36) and the uncorrelated value $\gamma = \gamma_\alpha^0 + \gamma_\beta^0$ obtained when there is no exchange and Coulomb interaction. One obtains for S_γ

$$S_\gamma = 1 + \frac{3}{4} \frac{Z}{1+Z} \Gamma \quad (38)$$

Then, by use of the expression (33) for Γ , one can evaluate numerically S_γ for given values of the parameters. Let us remark that, as in the case of a single band,^{10,11} one can obtain an analytical approximate expression for S_γ , valid only for large enhancement, by use of the low- q expansion of the Lindhard function:

$$L_\alpha(\mathbf{q}) \approx 1 - (1/12)(q/k_{F\alpha})^2 \quad (39)$$

When $\mu = Z = 1$ (i.e., when $N_\alpha = N_\beta$) and $I_{\alpha\beta}^2 = I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta}$, replacing (39) in (33), we find that S_γ reduces to

$$S_\gamma = 1 + \frac{9}{2} \ln \frac{1 - \frac{2}{3}(I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta})}{1 - (I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta})} \quad (40)$$

If in (40) we replace $I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta}$ by I , we recover exactly the corresponding analytical result obtained for a single band^{10,11} with $I = UN(\epsilon_F)$. The physical consequences of this simple result will be discussed later.

2.5. Low-Temperature T^2 Coefficient of the Electrical Resistivity

It is well known that, in the case of nearly magnetic metals, the experimentally observed large T^2 term appearing in the low-temperature electrical resistivity may be attributed to the scattering of conduction electrons by the spin fluctuations arising inside the narrow band.^{5,12,16,17} Let us extend the theoretical derivation of the one-band spin fluctuations to the present case of two interacting narrow bands. We recall that this spin-fluctuation scattering arises naturally from the spin-spin coupling between the spins of the conduction electrons \mathbf{s} and the spins of the electrons of the narrow band \mathbf{S} , by considering an extra coupling Hamiltonian of the form $-J\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}$, where J is a coupling constant. This yields to the well-known

formula^{5,17}

$$\rho = \frac{2\rho^0}{T} \int_0^{2k_{Fs}} \frac{q^3 dq}{k_{Fs}^4} \int_0^\infty \frac{\omega d\omega}{[\exp(\omega/T) - 1][1 - \exp(-\omega/T)]} \text{Im } \chi \quad (41)$$

where

$$\rho^0 = \left(\frac{JN_s}{4}\right)^2 \frac{m_s^* T_{Fs}}{n_s e^2 \Omega n_s} \quad (42)$$

in units $\hbar = k_B = 1$; $T_{Fs} = \varepsilon_{Fs} = k_{Fs}^2 / 2m_s^*$, m_s^* is the conduction electron effective mass, n_s is the number of conduction electrons per unit volume, N_s is the s density of states at the Fermi level, and e is the electron charge.

In expression (41), the spin fluctuation spectrum $\text{Im } \chi$ is the imaginary part of the generalized susceptibility of the electrons of the single interacting band and this is directly connected with the relaxation rate of the scattering, which turns out to be proportional to the spin-spin correlation function inside the single interacting band.

Now, in order to extend these results, let us consider, besides the broad, s -like conduction band, two coupling constants $J_{s\alpha}$ and $J_{s\beta}$ describing the interaction between this s -like conduction band and the two coupled α and β bands, respectively. Then the calculation of the spin-fluctuation resistivity yields simply the sum of two terms like (41) corresponding to the α and β bands: the first involving $J_{s\alpha}$ (instead of J) and $\text{Im } \chi_{\alpha\alpha}$ (instead of χ), which is related to the spin-spin correlation function inside the α band; and the second, $J_{s\beta}$ and $\text{Im } \chi_{\beta\beta}$.

We know that the values of $J_{s\alpha}$ and $J_{s\beta}$ are certainly different, but let us consider in the following that these coupling parameters have a common value J , just in order to avoid an extra parameter and to simplify the calculations. We expect that such a simplification will not destroy the main physical features we would like to describe.

The spin-fluctuation resistivity takes then the form

$$\rho = \frac{2\rho^0}{T} \int_0^{2k_{Fs}} \frac{q^3 dq}{k_{Fs}^4} \int_0^\infty \text{Im} (\chi_{\alpha\alpha} + \chi_{\beta\beta}) \frac{\omega d\omega}{[\exp(\omega/T) - 1][1 - \exp(-\omega/T)]} \quad (43)$$

where ρ^0 is still given by (42).

We recall here that this expression for the resistivity considers that both the final and initial k states are s -like conducting states. So we neglect all kinds of interband $s \rightarrow d$ or $s \rightarrow f$ scattering. Since such kinds of interband scattering processes do not yield a T^2 term at low temperatures¹⁸ and since we are interested here in the experimental T^2 term appearing at low

temperatures in the electrical resistivity of actinide systems, this approximation is justified here. Finally, we neglect the conduction due to the narrow f and d bands.

As in the case of the electronic specific heat, the low-temperature behavior of (43) is obtained after the change of variable $\omega = Tx$ and by use of

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{[\exp(x) - 1][1 - \exp(-x)]} = \frac{\pi^2}{3} \quad (44)$$

we finally obtain

$$\rho = \frac{1}{4} \pi^3 \rho^0 n_{\beta} \Omega B (T/T_{F\beta})^2 \quad (45)$$

where n_{β} is the number of β electrons per unit volume, $T_{F\beta}$ is their Fermi temperature, and the dimensionless parameter B is given by

$$\begin{aligned} B = & \xi_{\beta} \int_0^2 k^2 dk \\ & \times \{ [1 - 2I_{\alpha\alpha}L_{\alpha}(k) + I_{\alpha\alpha}^2L_{\alpha}^2(k) + ZI_{\alpha\beta}^2L_{\alpha}^2(k)] \Theta(k - 2\xi_{\beta}) \\ & + [Z - 2ZI_{\beta\beta}L_{\beta}(k) + ZI_{\beta\beta}^2L_{\beta}^2(k) + I_{\alpha\beta}^2L_{\beta}^2(k)] (\mu^2/Z) \Theta(k - 2\xi_{\alpha}) \} \\ & \times [1 - I_{\alpha\alpha}L_{\alpha}(k) - I_{\beta\beta}L_{\beta}(k) + (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta} - I_{\alpha\beta}^2)L_{\alpha}(k)L_{\beta}(k)]^{-2} \quad (46) \end{aligned}$$

This expression for B will be evaluated for several values of the parameters. But let us remark that, similarly to S_{γ} , one can obtain an approximate analytical result, valid only for large enhancements, by use of the low- q expansion of the Linhard function [cf. (39)]. When $Z = \mu = 1$ and when $I_{\alpha\beta}^2 = I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta}$ this expression reduces to

$$B \approx \frac{4}{3} \xi_{\beta} \frac{1}{(1 - I_{\alpha\alpha} - I_{\beta\beta})^2} \quad (47)$$

After a careful translation to the corresponding notations, one verifies, as for S_{γ} , that this expression corresponds exactly to that of a single β band when $I_{\beta\beta}$ replaces $I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta}$ (see Ref. 5).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Let us present now the numerical results obtained from expressions (21), (38), and (45).

3.1. Specific Heat and Susceptibility

We have evaluated directly the ratio S_{χ}/S_{γ} rather than studying separately χ and γ . This ratio seems to us a much more interesting quantity to be

compared to experimental results. This ratio depends on the following dimensionless parameters:

$$I_{\alpha\alpha} = U_{\alpha\alpha}N_{\alpha}; \quad I_{\beta\beta} = U_{\beta\beta}N_{\beta}; \quad I_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}(N_{\alpha}N_{\beta})^{1/2};$$

$$Z = N_{\alpha}/N_{\beta}; \quad \mu = m_{\alpha}^*/m_{\beta}^* \quad (48)$$

The main results are plotted in Fig. 1, where we give S_x/S_y as a function of $I_{\beta\beta}$ for several values of $I_{\alpha\alpha}$, the other parameters being chosen as $I_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$, $Z = 1$, $\mu = 1$.

Nevertheless, to have an idea of the separate order of magnitude of S_x and S_y , we have represented on this figure an iso- S_x curve corresponding to $S_x = 10$. Also, in order to compare directly with the single-band case, we have reported S_x/S_y vs. $I_{\beta\beta}$ for a single β band (dashed curve).

Note that the assumption $I_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$, which simplifies the calculation, seems physically reasonable since $I_{\alpha\beta}$ is expected to be intermediate between $I_{\alpha\alpha}$ and $I_{\beta\beta}$. Anyway, other numerical calculations, which are not reported here, were made with other reasonable values of $I_{\alpha\beta}$ and no drastic changes in the general shape of the curves were observed, S_x/S_y being larger for $I_{\alpha\beta} > (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$ and smaller for $I_{\alpha\beta} < (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$.

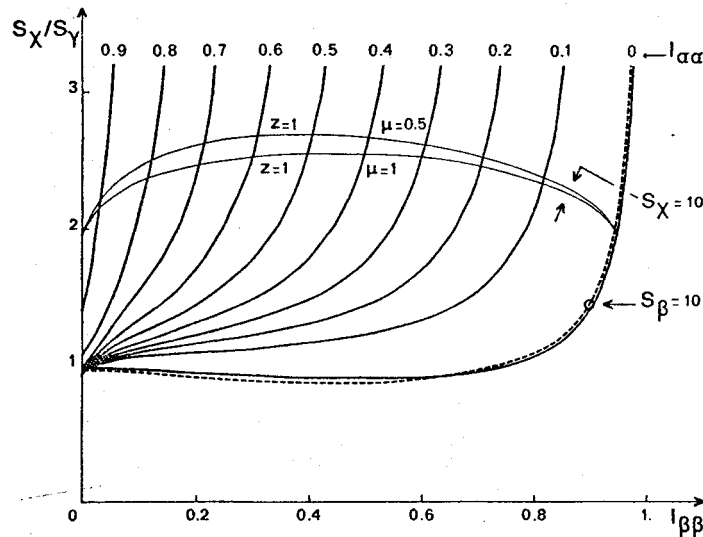


Fig. 1. Calculated values of the ratio S_x/S_y as a function of $I_{\beta\beta}$ for several values of $I_{\alpha\alpha}$, with $I_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$, $Z = 1$, $\mu = 1$. The higher curves are the iso- $S_x = 10$ curves for two different values of μ . The dashed curve corresponds to the single- β -band calculation; the special value $S_{\beta} = 10$ is denoted by a circle.

Calculations also have been performed with other values of Z and μ , and in this case also no drastic changes were observed. Nevertheless, in order to compare with the case $Z = 1$, $\mu = 1$, we have reported another iso- S_x ($S_x = 10$) curve for $Z = 1$, $\mu = 0.5$.

The study of the iso- S_x curves has been extended for other values of S_x (the results are not reported here). For example, it is found for $S_x = 20$ that the ratio S_x/S_y is higher, of order 3.5–4.

Before discussing these results, let us remark that there is no reason for the curve corresponding to $I_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\beta} = 0$ to correspond to the single- β -band curve. This is due to the fact that, even if the α band is not enhanced and not coupled with the β band, its nonenhanced density of states N_α nevertheless appears in formula (21) and (38), leading to smaller values for both S_x and S_y than in the single- β -band case. As an example, from Eq. (21) one obtains for $I_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\beta} = 0$ the following result:

$$S_x = \left(1 - \frac{Z}{1+Z} I_{\beta\beta}\right) \frac{1}{1 - I_{\beta\beta}} \quad (49)$$

It is clear that for $Z = 1$ a reduction factor $1 - I_{\beta\beta}/2$ appears in (49) while for $Z = 0$ ($N_\alpha = 0$) we recover exactly the single- β -band case.

The main point is that the two-coupled-band model gives much more reasonable possible choices of the parameters to be compared with experimental results. In particular a large value of S_x/S_y can be obtained with reasonable values of both $I_{\alpha\alpha}$ and $I_{\beta\beta}$, while, in the single-band model, it would be necessary to choose the single parameter $I = UN$ extremely close to one. Also, S_x depends on $I_{\alpha\beta}$, while S_y depends mainly on $I_{\alpha\alpha} + I_{\beta\beta}$ [as one can see in the approximate formula (40)]. The result is that the magnetic susceptibility is much more enhanced than the electronic specific heat coefficient in the presence of interband coupling, leading to a larger ratio S_x/S_y for a given S_x enhancement. This result is clearly shown if we look at the $S_x = 10$ iso- S_x curve, which lies between the values 2 and 3, above the $S_x/S_y = 1.45$ value obtained for a single β band with $S_\beta = 10$ (indicated by the circle in Fig. 1). Also, the ratio S_x/S_y goes through a maximum for a given S_x value roughly when $I_{\alpha\alpha} \approx I_{\beta\beta}$.

3.2. Low-Temperature T^2 Coefficient of the Electrical Resistivity

Let us present now the results of the numerical calculation of the coefficient B for the T^2 term of the electrical resistivity at low temperature, defined by

$$\rho = \frac{1}{4} \pi^3 \rho^0 n_\beta \Omega B (T/T_{F\beta})^2$$

The coefficient B depends on the different parameters of the model, which are summarized in (48), but depends also, and mainly, on the extra parameter $\xi_\beta = k_{F\beta}/k_{F_s}$ (or ξ_α , which is related to ξ_β by $\xi_\alpha = \xi_\beta Z/\mu$), which fixes the relative importance of the k integral appearing in the expression of B , (46). Note that in the case of a single β band the parameter $\xi_\beta = k_{F\beta}/k_{F_s}$ corresponds exactly to the inverse of the parameter $\xi = k_{F_s}/k_{F_i}$ of Ref. 5 and consequently the T^2 coefficient is here larger for larger ξ_β values. This general result remains here, as can be directly seen from the approximate formula (47).

In order to discuss the influence of the other parameters, we have chosen always $\xi_\beta = 2$. This particular choice corresponding to $k_{F\beta} = 2k_{F_s}$ already has been used for fitting resistivity curves in the single-band case in Ref. 5. One should keep in mind that this particular choice does not disagree with the fact that the spin-fluctuation-band Fermi temperature is smaller than that of the conduction band, because the effective masses of these two bands are very different.

In Fig. 2 we have plotted B vs. $I_{\beta\beta}$ for several values of $I_{\alpha\alpha}$, the other parameters being chosen as in Fig. 1: $I_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$, $Z = 1$, $\mu = 1$. The single- β -band case is represented by the dashed curve. Here, we have also plotted an iso- S_x curve for $S_x = 10$, the other parameters being chosen as before. Again, to show the influence of μ , we have plotted the iso- S_x curve for $S_x = 10$ corresponding to $Z = 1$, $\mu = 0.5$.

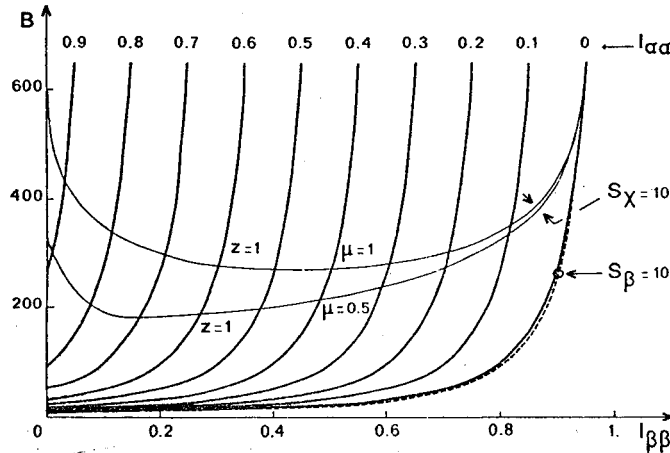


Fig. 2. Calculated values of the coefficient B of the T^2 term of the resistivity as a function of $I_{\beta\beta}$ for several values of $I_{\alpha\alpha}$, with $I_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}I_{\beta\beta})^{1/2}$, $Z = 1$, $\mu = 1$, $\xi_\beta = 2$. The higher curves correspond to the iso- $S_x = 10$ curves for two different values of μ . The dashed curve corresponds to the single- β -band calculation; the special value $S_\beta = 10$ is denoted by a circle.

First, we can check relatively well the validity of the approximate formula (47), all the curves becoming parallel to each other when $I_{\beta\beta} \rightarrow 1 - I_{\alpha\alpha}$.

As in the case of the ratio S_x/S_γ , let us compare these general results of the computation of B with the results obtained for a single β band. Here, also, all the other parameters being equal, for a given S_x value, the T^2 coefficients seem to be larger than the corresponding values for a single band, as one can see by looking at the iso- S_x curve ($S_x = 10$) for $Z = \mu = 1$, which lies always above the value $B = 264$ obtained for $S_\beta = 10$ in the case of a single β band. But this result occurs only in the symmetric case $Z = \mu = 1$; when $\mu = 0.5$, for example, one observes that a large region of the iso- $S_x = 10$ curve lies below the single- β -band value. The other parameters being equal, the iso- $S_x = 20$ curve, not represented here, has been evaluated; it is found that B is larger, of order 600–1000.

Also, in contrast with the results for S_x/S_γ , the iso- S_x curves here go through a minimum, and now the larger values of B are attained only in the asymmetric cases when $I_{\alpha\alpha} \ll I_{\beta\beta}$ and $I_{\alpha\alpha} \gg I_{\beta\beta}$, and not for $I_{\alpha\alpha} \approx I_{\beta\beta}$ as for S_x/S_γ .

4. APPLICATION TO NEARLY FERROMAGNETIC ACTINIDE COMPOUNDS

In order to apply the preceding theoretical considerations to actinide systems, the α and β bands will represent, respectively, the d and $5f$ bands of these systems. So, the single- β -band case of the preceding discussion corresponds to the case of a single- f -band model such as that developed in Ref. 5.

First, we recall the approximations of the preceding theoretical model. Among these approximations we distinguish those related to one-electron properties from those associated with many-body effects:

(i) In the calculation of χ and γ , we have completely neglected the existence of the broad conduction band. This stems from the low value of the conduction electron density of states. Clearly, orbital effects are also neglected, consistent with our approximation of disregarding degeneracy effects in our spin-fluctuation Hamiltonian.

(ii) We have neglected band structure and hybridization effects. As discussed in Section 2.2 and within the RPA the magnetic response function is completely specified, for given Coulomb interaction parameters, if the one-electron band structure is known. We have adopted here the choice of parabolic bands (absence of any band structure effects), to clearly separate these one-electron details from the role of the interband coupling. However, this rough picture may be improved using, for instance, an interpolation

scheme²³ and, if a band structure calculation is available, the partial one-electron susceptibilities $\chi_{\alpha\alpha}^0(\mathbf{q}, \omega)$ and $\chi_{\beta\beta}^0(\mathbf{q}, \omega)$ then could be evaluated using adequate numerical techniques.¹⁹ It should be noted also that the d - f hybridization, which is essentially a one-electron effect, can be included automatically in this interpolation scheme.

(iii) We have not considered the spin-orbit coupling of the $5f$ band, which is known to be relevant in some actinide systems. Since we can describe these effects phenomenologically just by introducing a split f band, the preceding arguments can be applied to degenerate bands.

The above remarks concerning the one-electron properties assume a particular choice of the given treatment of the many-body effects, mainly the RPA. We expect, since we restrict our calculations to around $T = 0$ K, that the RPA treatment of the magnetic response is an adequate one.^{20,21} A detailed discussion of the validity of this approximation, in particular taking into account interband d - f coupling, is beyond the scope of this work. Finally, let us mention that we have also neglected any correction to γ associated with electron-phonon mass enhancement.

Essentially, we would like to apply the preceding results to the case of actinide compounds that are generally considered to be nearly ferromagnetic: UAl_2 , USn_3 , NpRh_3 , UAl_4 , PuRh_2 , PuZn_2 . We have excluded the case of PuAl_2 , which is now assumed to be a nearly antiferromagnetic system.²² The low-temperature experimental data concerning these compounds are summarized in Table I. For each compound, we report the "experimental" density of states N_x deduced directly from the measurements of χ by assuming a regular Pauli paramagnet *without enhancement*. Also, when the data are available, i.e., for UAl_2 and USn_3 , we report the density of states N_γ (for one spin direction) deduced from the measurement of γ by again

TABLE I
Low-Temperature Experimental Data for Nearly Ferromagnetic Actinides^a

	$10^{-4} \chi$, emu/mole	N_x , st/eV	γ , mJ/mole K ²	N_γ , st/eV	N_x/N_γ	A_{exp} , $\mu\Omega\text{-cm}/\text{K}^2$
UAl_2	49 ²⁴	75	143 ⁹	30.5	2.5	0.2 ²⁴
USn_3	93.5 ²⁵	144	169 ²⁵	36	4	2.5×10^{-2} ²⁴
NpRh_3	19.5 ⁷	30	—	—	(3.5) ⁷	5×10^{-3} ⁷
UAl_4	17 ²⁴	26	—	—	(3.5) ⁷	2×10^{-2} ²⁴
PuRh_2	3.7 ²⁶	5.7	—	—	(3.5) ⁷	0.13 ²⁶
PuZn_2	4.1 ⁷	6.3	—	—	(3.5) ⁷	1.75 ⁷

^a Experimental values of the susceptibility χ ; the γ coefficient of the linear term of the specific heat; and A_{exp} , the T^2 coefficient of the resistivity. Calculated values of the densities of states N_x and N_γ from the experimental χ and γ , respectively, and the ratio N_x/N_γ . The values in parentheses are suggested by Brodsky.⁷

assuming no enhancement effects. We also give the experimental ratio N_x/N_y , which may be compared to the theoretical results concerning S_x/S_y (Fig. 1). In the case of NpRh_3 , UAl_4 , PuRh_2 , and PuZn_2 , where no measurement of γ is available to our knowledge, we give for N_x/N_y the arbitrary expected ratio 3.5 assumed by Brodsky in a recent paper.⁷ Finally, in the last column, we report the experimental coefficient A_{exp} for the low-temperature T^2 term of the electrical resistivity, which is related to B through the relation

$$A_{\text{exp}} = \frac{1}{4} \pi^3 \rho^0 n_f \Omega B / T_{\text{Ff}}^2 \quad (50)$$

Before comparing the above theoretical model with the specific experimental data, we make some brief comments about the electronic structure of these intermetallic compounds. All of them exhibit a narrow $5f$ band lying near the Fermi level, but the details of the d band and of the s - p conduction band and consequently the importance of d - f hybridization and the d - f coupling are expected to depend strongly on the considered system. Let us point out some important effects:

(i) The nature of the given actinide: for example, UAl_2 is nearly ferromagnetic, while if we replace U by Pu, PuAl_2 is considered to become nearly antiferromagnetic,²² which must correspond to a strongly different electronic structure and thus to a different $\chi^0(\mathbf{q})$ behavior.

(ii) The crystal structure: For example, different compounds obtained from the same elements, U and Al, exhibit strongly different electronic properties: i.e., UAl_2 and UAl_4 are nearly ferromagnetic but with very different values for the susceptibility (Table I), while UAl_3 is nearly antiferromagnetic.

(iii) The d character of the nonactinide component: For example, PuRh_2 is nearly ferromagnetic, while PuAl_2 is nearly antiferromagnetic, both showing a laval phase structure.

(iv) Finally, we mention period effects associated with the nature of the nonactinide component: for example, USn_3 is nearly ferromagnetic, while UAl_3 is nearly antiferromagnetic.

In spite of the mentioned variety of electronic structures, let us assume that the preceding model is applicable to all these systems. The special nature of the d band for each case perhaps can be roughly simulated by choosing adequate values for the parameters $Z = N_\alpha/N_\beta$ and $\mu = m_\alpha^*/m_\beta^*$.

Let us observe from Table I that N_x/N_y lies between 2.5 and 4. In spite of the uncertainties in the evaluation of N_x/N_y and also in spite of the main approximations, let us compare these experimental results with the results of Fig. 1. One observes that, even for $Z = \mu = 1$, the observed range of

variation of N_x/N_y permits a large range of choices for I_{dd} and I_{ff} but S_x must be chosen of order at least ten. This result gives an a posteriori justification of the arbitrary choice $S = 10$ taken in the case of a single f band in order to explain the resistivity curves of similar compounds.⁵ More precisely, $S_x = 10$ would be a good value for UAl_2 , and $S_x = 20$ which, as noted in Section 3, corresponds to $S_x/S_y = 4$, would be a good value for USn_3 . If one compares these estimates with the observed values of the corresponding susceptibilities, one obtains nonenhanced densities of states of roughly 7 st/eV for both UAl_2 and USn_3 , which are large but not unreasonable values.

So, the present coupled d - f band scheme improves the description of actinide compounds such as UAl_2 and USn_3 with respect to the previous single-band model⁵ and allows more precise evaluation of the enhancement S_x of the magnetic susceptibility, in better agreement with experiment.

If this study permits a choice of S_x equal to or larger than the value used for S to fit the electrical resistivity in Ref. 5, the result is that the expected values for T_{Ff} could be larger, since the physical parameter that is useful to fit the resistivity curve is $T_{sf} = T_{Ff}/S$. But the improvement is not very important and the value of T_{Ff} cannot be greatly increased in this way.

Concerning the T^2 coefficient of the electrical resistivity, it is more difficult than in the preceding case to compare with experiment, since the absolute values of this coefficient depend mainly on other parameters, such as ξ_f , ρ^0 , and T_{Ff} , which do not appear directly in the experimental data. Let us only say that if we compare with the single- f -band case, all the other parameters and particularly S_x being equal, the introduction of the d band and of the d - f coupling does not yield a great improvement for the value of the T^2 coefficient and certainly not an important increase. So, one cannot hope to obtain, in this way, a better estimate of the f -band Fermi temperature than that used in Refs. 5 and 8 for fitting the resistivity curves.

5. CONCLUSIONS

We have presented here a model for actinide systems, which considers two d and f bands and the two-body d - f exchange interactions.

It is shown that when compared with experimental data, an improvement is obtained compared to previous, single- f -band models.^{5,8} In particular, in the case of the nearly ferromagnetic compounds UAl_2 and USn_3 , one obtains good agreement with the experimental magnetic susceptibility χ and electronic specific heat coefficient γ at low temperatures and deduces reasonable values for the enhancement coefficient of the magnetic susceptibility, in agreement with previous estimates.^{5,8}

REFERENCES

1. A. J. Freeman and J. B. Darby, Jr., eds., *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties* (Academic Press, New York, 1964).
2. R. Jullien, E. Galliani d'Agliano, and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **6**, 2139 (1972); *J. Low Temp. Phys.* **10** 685 (1973); R. Jullien and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **8**, 5263 (1973).
3. M. A. Continentino, Thesis, Catholic University of Rio de Janeiro; M. A. Continentino *et al.*, to be published.
4. R. Jullien and B. Coqblin, in *Proc. 5th Int. Conf. on Pu and other Actinides, Baden-Baden, September 1975*.
5. R. Jullien, M. T. Béal-Monod, and B. Coqblin, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1057 (1973); *Phys. Rev. B* **9**, 1441 (1974).
6. R. Jullien and B. Coqblin, *J. Low Temp. Phys.* **22**, 437 (1976).
7. M. B. Brodsky, *Phys. Rev. B* **9**, 1381 (1974).
8. R. Jullien and B. Coqblin, *J. Physique (France)* **35**, L197 (1974).
9. R. J. Trainor, M. B. Brodsky, and H. V. Culbert, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1019 (1975).
10. S. Doniach and S. Engelsberg, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 750 (1966).
11. W. F. Brinkman and S. Engelsberg, *Phys. Rev.* **169**, 417 (1968).
12. A. I. Schindler and M. J. Rice, *Phys. Rev.* **164**, 759 (1967); D. L. Mills and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1805 (1966).
13. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963); **277**, 237 (1964).
14. M. Cyrot and C. Lyon-Caen, *J. Physique (France)* **36**, 253 (1975).
15. D. L. Mills, M. T. Béal-Monod, and P. Lederer, in *Magnetism, Vol. 5*, Rado and Suhl, eds. (Academic Press, 1973).
16. P. Lederer and D. L. Mills, *Phys. Rev.* **165**, 837 (1968).
17. A. B. Kaiser and S. Doniach, *Int. J. Magnetism* **1**, 11 (1970).
18. F. Y. Fradin, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 158 (1974).
19. D. Lipton and R. L. Jacobs, *J. Phys. C* **3**, 1388 (1970).
20. T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Japan* **34**, 639 (1973); **35**, 669 (1973).
21. M. T. Béal-Monod and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1461 (1975); J. A. Hertz, communicated at the San Francisco AIP Conf., 1974, to be published.
22. R. J. Trainor, M. B. Brodsky, and G. S. Knapp, in *Proc. 5th Conf. on Pu and other Actinides, Baden-Baden, September 1975*.
23. L. Hodges *et al.*, *Phys. Rev.* **152**, 505 (1966).
24. K. H. J. Buschow and H. J. van Daal, in *Magnetism and Magnetic Materials*, AIP Conf. Proceedings No. 5 (1971), p. 1464.
25. M. H. van Maaren, H. J. van Daal, K. H. J. Buschow, and C. J. Schinkel, *Solid State Comm.* **14**, 145 (1974).
26. A. R. Harvey, M. B. Brodsky, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. B* **7**, 4137 (1973).

C H A P I T R E V

LE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DES SYSTÈMES D'ACTINIDES PRESQUE MAGNÉTIQUES

THE THERMOELECTRIC POWER OF NEARLY MAGNETIC ACTINIDE SYSTEMS⁺

J. R. Iglesias-Sicardi⁺⁺, R. Jullien[§]

and B. Coqblin

Laboratoire de Physique des Solides^x, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay

91405 Orsay (France).

ABSTRACT

The thermoelectric power is computed within the spin fluctuation theory, with including both the Umklapp processes and the possibility of a distorted Fermi surface which are found to be important. The electrical and thermal resistivities are also computed and the effect of Umklapp processes is much less important there than in the case of the thermopower. An application of the model to the thermopowers of Pd, Pt, Np, Pu and UAl_2 is finally presented.

⁺Part of a Doctorat d'Etat Thesis, submitted by J. R. Iglesias-Sicardi at the Université Paris-Sud, Centre d'Orsay.

⁺⁺Present address : Instituto de Fisica, U.F.R.G.S., Porto Alegre, Brasil

[§]Present address : Hansen Lab. Department of Applied Physics, Stanford University, Stanford, California 94305, U. S. A.

^xLaboratoire associé au C. N. R. S.

I - INTRODUCTION

It is now well established that the spin fluctuation theory can account for many properties of Neptunium and Plutonium metals or of nearly magnetic actinide compounds such as UAl_2 , USn_3 , $NpRh_3$, $PuRh_2$ and $PuAl_2$ ⁽¹⁾. In the spin fluctuation model used for actinide systems, the conduction electrons of a broad band are scattered by the spin fluctuations formed by the interacting electrons of a very narrow i-band (for example the f-band of an actinide metal) and the temperature dependence of the Stoner susceptibility of the i-band is explicitly taken into account because of its relatively small Fermi energy⁽²⁾. The electrical resistivity⁽²⁾ and the thermal conductivity⁽³⁾ have been previously computed within this model. The electron-paramagnon electrical resistivity starts as T^2 at low temperatures and saturates at high temperatures; the resistivity may go through a maximum or not at intermediate temperatures, which can well account for the resistivity of Plutonium or Neptunium metals and of some U and Pu compounds. Similarly, the electron-paramagnon thermal resistivity, after the low-temperature enhanced linear T behaviour, goes through a maximum around the spin fluctuation temperature and then decreases as $1/T$ at higher temperatures. A rough agreement with the experimental thermal conductivity of Plutonium⁽⁴⁾ has been obtained, but a more quantitative fit is difficult to perform since the spin fluctuation and the phonon contributions are typically of the same order of magnitude in the case of Plutonium.

The third transport property which can be computed within the spin-fluctuation model is the thermoelectric power. The Seebeck coefficients of Thorium⁽⁵⁾, Uranium⁽⁵⁾, Neptunium⁽⁵⁾, Plutonium⁽⁶⁾ and UAl_2 ⁽⁷⁾ have been experimentally determined: the Seebeck coefficients of Thorium and Uranium are rather small and lying between - 5 and + 5 $\mu V/K$, while the values of Neptunium, Plutonium and UAl_2 are much larger, as shown on figure 7. The fact that the thermopowers of Np, Pu and UAl_2 are much larger than those of Th and U is clearly the signature of the presence of spin fluctuations, exactly as in the case of the electrical and thermal resistivities. Similarly, as shown on figure 6, the thermopower of exchange-enhanced transition metals, i. e. Pd and Pt, are negative and have a large absolute value at high temperatures.

Concerning the thermal dependence, the thermopowers of Pu and UAl_2 are negative at very low temperatures become then positive and saturate at high temperatures.

The thermopower is computed here within the same spin-fluctuation model, but, if we anticipate on the results, we can say that the thermopower is always negative and almost linear ^{in temperature} within the precedingly developed model which takes into account only Normal processes. On the other hand, it is well known that the Umklapp processes play a very important role in the thermopower due to phonons, in contrast to the case of the electrical and thermal resistivities.

So, the purpose of the present model is to compute the transport properties within the same spin fluctuation model involving two parabolic bands but with now including the Umklapp processes and a possible distortion of the Fermi surface with respect to the case of a sphere. Thus, we will firstly derive the thermoelectric power where large effects due to the Umklapp processes are expected and then we will compute the relatively weaker effect of Umklapp processes on the electrical and thermal resistivities.

II - THE SPIN FLUCTUATION MODEL FOR UMKLAPP PROCESSES.

1 - The general points of the model.

Before discussing the particularities introduced by the consideration of the Umklapp processes in the scattering of an electron by a paramagnon, let us recall the main assumptions and notations of the model ⁽²⁾.

We use the classical paramagnon model ⁽⁸⁾ : the conduction electrons (labelled by the index c) of a broad band are scattered by large spin fluctuations formed by the strongly interacting electrons (labelled by the index i) of another very narrow band. The Fermi temperature T_{F_c} of the conduction band is assumed to be much larger than all the usual temperatures, but the Fermi temperature T_{F_i} of the interacting i -band can be within the usual temperature range.

The c - and i -bands are assumed to be parabolic and we will use the

following notations : ν is the number of atoms per unit volume, while $k_{F\alpha} = (3\pi^2 n_{\alpha})^{1/3}$, $N_{\alpha}(\epsilon_{F\alpha}) = m k_{F\alpha}^3 / \pi^2 \nu$, m_{α} and n_{α} (with $\alpha = c$ or i) are respectively the Fermi momentum at $T = 0$, the density of states per atom at the Fermi level, the effective mass and the number of α electrons per unit volume. J is the coupling constant between electrons of the two bands. Finally, we make $\hbar = k_B = 1$ in the calculations.

The spin fluctuation spectrum $\text{Im } \chi(q, \omega, T)$ is the imaginary part of the dynamical paramagnetic susceptibility of the interacting i -electrons given by the RPA :

$$\chi(\vec{q}, \omega, T) = \frac{\chi^0(\vec{q}, \omega, T)}{1 - I \chi^0(\vec{q}, \omega, T)} \quad (1)$$

$\chi^0(\vec{q}, \omega, T)$ is the i -susceptibility without the interaction I :

$$\chi^0(\vec{q}, \omega, T) = \sum_{\vec{k}} \frac{f(\epsilon_{\vec{k}}, T) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}, T)}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \omega} \quad (2)$$

The approach to magnetism is quantitatively described by the Stoner enhancement factor :

$$S = \frac{1}{1 - I \chi^0(0, 0, 0)} = \frac{1}{1 - \bar{I}} \quad (3)$$

which diverges at the ferromagnetic instability

$$(I \chi^0(0, 0, 0) = \frac{I}{2} N_i(\epsilon_{F_i}) = \bar{I} = 1).$$

In the spin fluctuation model, we have taken into account the full T dependence of the Fermi distribution $f(\epsilon_{\vec{k}}, T)$, by keeping constant the total number of i -electrons :

$$\sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}, T) = \frac{n_i}{2\nu} \quad (4)$$

So, for a given i -band, the shift of the Fermi level may be computed implicitly and, assuming I to be constant, the thermal variation of the spin fluctuation spectrum is deduced and then the electrical⁽²⁾ and thermal⁽³⁾

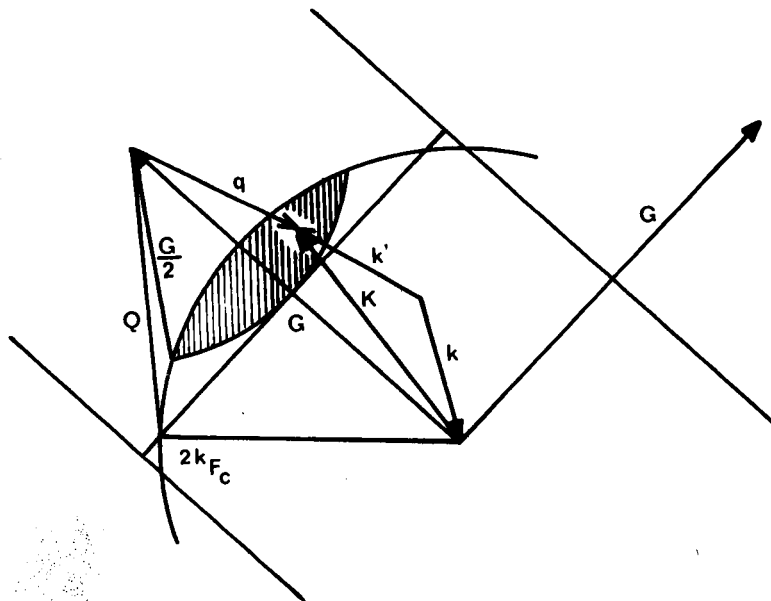


Fig.1: Geometry of an Umklapp process for a simple cubic lattice.

resistivity curves are derived in the case of normal processes.

2 - The approximations used for the treatment of the Umklapp processes.

The preceding calculations of the electrical⁽²⁾ and thermal⁽³⁾ resistivities is valid only if the radius k_F of the conduction electron Fermi sphere is much smaller than the dimension of the Brillouin zone. But, in the scattering process of the electrons by paramagnons, we have in general the relation :

$$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} + \vec{G} \quad (5)$$

connecting the incoming and outgoing electron wavevectors \vec{k} and \vec{k}' to the paramagnon wavevector \vec{q} and to the reciprocal lattice vector \vec{G} . If K lies inside the first Brillouin zone, the scattering process is "normal" which corresponds to $\vec{G} = 0$ in the relation (5). On the contrary, if \vec{K} lies outside the first Brillouin zone, we need a non zero \vec{G} value in order to check the relation (5) and the process is called an "Umklapp" one (U-process). The geometry of an Umklapp process is given in figure 1 for a simple cubic case.

There is presently no calculation including the Umklapp processes in the electron-paramagnon scattering, except a very brief attempt by Kaiser⁽⁹⁾ to describe the thermopower of nearly magnetic alloys. However, there are similar calculations for the thermoelectric power due to phonons by Ziman⁽¹⁰⁾ and Rösler⁽¹¹⁾ and we will use here some of their approximations. Ziman⁽¹⁰⁾ has used the rough approximation of changing the discrete summation over \vec{G} into an angular integration which gives then an integration over \vec{q} and he has taken the maximum q value q_{\max} equal to the radius of the Debye sphere in the Debye model, ; the approach of Ziman is reasonable in the case of phonons because the Debye radius is in fact a natural cut-off. On the other hand, Rösler⁽¹¹⁾ has restricted the \vec{K} -integration for an Umklapp process to values outside the first Brillouin zone and inside the sphere of radius $2k_F$, but he has taken the pseudopotential form factor of phonons constant and equal to its value at $2k_{Fc}$.

So, for the scattering by paramagnons, we will use the following approximations :

i) We retain only the normal processes ($\vec{G} = 0$) and the Umklapp processes corresponding to the smallest non zero G value ; there are consequently Z equivalent reciprocal lattice vectors where Z is the coordination number. However, in the case of small $G/2k_{F_c}$ values, the sphere of radius $2k_{F_c}$ cuts the third Brillouin zone boundaries^c and in principle we would be obliged to deal with the two different smallest G values ; so this effect is neglected here, but it certainly does not modify deeply the physical results.

ii) In the case of an U-process, we will use the Ziman approximation of changing the discrete summation over \vec{G} into an angular integration which gives then an integration over \vec{q} . This approximation will be explained in detail in the next section.

iii) To compute the transport properties, we need to integrate over both \vec{K} and \vec{q} . For a normal process, we integrate over $\vec{K} = \vec{q}$ from 0 to the maximum q value q_{\max} . For an U-process, we simplify the calculations by making a spherical integration over both \vec{q} and \vec{K} . We firstly integrate over \vec{K} and for a given $|\vec{q}|$ value, the possible $|\vec{K}|$ values lie between $G - q$ and $2k_{F_c}$. Then, the integration over \vec{q} is performed from q_{\min} to q_{\max} and the minimum q_{\min} value of q is obtained for $K = 2k_{F_c}$ and \vec{q} parallel to \vec{G} , so that we have $q_{\min} = G - 2k_{F_c}$.

iv) The determination of the maximum q value q_{\max} is more delicate and depends on the approximations of the model. There is no natural value for q_{\max} as in the Debye model for phonons. So, we will approximate the first Brillouin zone by a sphere of radius $q_{\max} = G/2$, so that the domain for the K -integration, which corresponds to the shaded area of figure 1, lies inside both the sphere of radius $2k_{F_c}$ and the sphere translated by \vec{G} and of radius $G/2$. This approximation depends^c obviously on the crystallographic structure and it is in fact a better approximation for a larger coordination number Z of the reciprocal lattice. This approximation gives probably an underestimation of the electrical and thermal resistivities as will be discussed in section IV, but we have checked in this paper that increasing slightly q_{\max} does not modify really the thermal dependence of the transport properties. So, since the crystallographic structure is generally complex in actinide metals and compounds, as for example the monoclinic structure of α -Pu and since the band structure is also complicate,

the purpose of the present paper is to take a simplified model to make possible the study of the Umklapp processes in the electron-paramagnon scattering. Thus, in the following, we will perform the calculations for a simple cubic case ($Z = 6$) with $q_{\max} = G/2$ and for two parabolic c- and i-bands.

v) Finally, the proposed limits on \vec{q} only refer to one of the reciprocal lattice points and for \vec{q} to lie in a sphere surrounding it. Indeed, we must multiply by the coordination number Z to obtain the full average over all orientations of \vec{k} and \vec{k}' in the calculations of the transport properties.

At last, we do not make any approximation on the spin fluctuation spectrum and we keep the full q -, ω - and T - dependence of $\text{Im } \chi(\vec{q}, \omega, T)$, which is a very important point for paramagnons and which is obviously better than the constant value of the form factor used for phonons by Rösler⁽¹¹⁾.

In the next section, we will compute the spin fluctuation contribution to the thermopower and we will neglect both the phonon contribution and the effects of phonon- or "paramagnon-drag". It is certainly justified to neglect the phonon contribution, since in the case of the thermopower we add the quantities ρQ and both the resistivity ρ and the thermopower Q are much smaller for phonons than for paramagnons, as shown by the rapid increase of ρ and Q from Th and U to Np , U and UAl_2 . On the other hand, the effect of "paramagnon-drag" has not really been computed and has been discussed only qualitatively by Kaiser⁽⁹⁾. The effects of phonon- and paramagnon-drag will be mentioned in section V when comparing the theoretical results to experiments.

III - THE THERMOELECTRIC POWER.

1 - The theoretical calculation.

According to Ziman⁽¹¹⁾, the spin fluctuation contribution to the thermoelectric power can be written as :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{T}{T_F} x \quad (6)$$

where k_B and e are respectively the Boltzmann constant and the negative electron charge; x is given by:

$$x = x_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2 T^2}{3} \frac{P_{11}}{P_{22}} \right\} - T \frac{P_{21}}{F_c P_{22}} \quad (7)$$

The quantity x_0 depends on the shape of the conduction electron Fermi surface and is defined for paramagnons as for phonons⁽¹⁰⁾. The present calculation of the thermoelectric power is performed for a spherical Fermi surface of conduction electrons, so that x_0 is equal to 3/2. Indeed, the conduction electron Fermi surface of nearly magnetic actinide systems is different from a sphere and consequently x_0 must be smaller than 3/2, because x_0 , which is equal to 3/2 for a spherical Fermi surface of electrons, has a smaller value for a distorted Fermi surface, becomes negative if the holes are the most numerous carriers and reaches finally the value -3/2 if the Fermi surface is only a sphere of holes inside the first Brillouin zone. In fact, x_0 can be in principle computed as a function of the ratio $G/2k_{Fc}$ and the relation between x_0 and $G/2k_{Fc}$ depends on both the geometry of the Brillouin zone and the band structure of conduction electrons, but this calculation yields really inextricable calculations and does not seem necessary here since we have not used realistic crystallographic and band structures for actinide systems. So, we will perform the calculation of the thermopower by assuming a spherical Fermi surface and consequently $x_0 = 3/2$ and, only at the end of the calculation, we will consider x_0 and $G/2k_{Fc}$ as independent parameters and present some results for different x_0 values, in order to describe tentatively an effect due to a distortion of the conduction electron Fermi surface.

The method used by Ziman to derive the expression (7) is a variational one and the P_{ij} functions are then given by:

$$P_{ij} = \frac{1}{T} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \sum_{\vec{q}} f(\epsilon_{\vec{k}}) \{1 - f(\epsilon_{\vec{k}'})\} \int \frac{\text{Im} \chi(\vec{k}' - \vec{k}, \omega, T)}{(e^{\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} \delta_{\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q} + \vec{G}} \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \omega) A_{ij} d\omega \quad (8)$$

where the sum over \vec{G} includes both $G = 0$ (N processes) and the smallest non-zero \vec{G} values (U-processes). As usual, T and ω stand respectively for $k_B T$ and $\hbar\omega$ and

the A_{ij} coefficients are given by :

$$A_{11} = (\vec{k}' \cdot \vec{u} - \vec{k} \cdot \vec{u}) (\vec{k}' \cdot \vec{u} - \vec{k} \cdot \vec{u}) \quad (9.a)$$

$$A_{22} = ((\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{F_c}) \vec{k}' \cdot \vec{u} - (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{F_c}) \vec{k} \cdot \vec{u}) ((\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{F_c}) \vec{k}' \cdot \vec{u} - (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{F_c}) \vec{k} \cdot \vec{u}) \quad (9.b)$$

$$A_{12} = (\vec{k}' \cdot \vec{u} - \vec{k} \cdot \vec{u}) ((\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{F_c}) \vec{k}' \cdot \vec{u} - (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{F_c}) \vec{k} \cdot \vec{u}) \quad (9.c)$$

where \vec{u} is an unit vector in the direction of the electric field.

The electrical and thermal resistivities are proportional to respectively P_{11} and P_{22} as will be explained in section IV, while the thermopower involves a new function P_{21} . If we call ϵ the energy $\epsilon_{\vec{k}} = k^2 / 2m_c^*$ and if we introduce the vector \vec{K} given by (5), we obtain immediately :

$$A_{11} = \frac{1}{3} K^2 \quad (10.a)$$

$$A_{22} = \frac{1}{3} (\omega^2 k^2 + (\epsilon - \epsilon_{F_c})(\epsilon + \omega - \epsilon_{F_c}) K^2 + 2m_c^* \omega^2 (\epsilon + \omega - \epsilon_{F_c})) \quad (10.b)$$

$$A_{12} = \frac{1}{3} \{ (2(\epsilon - \epsilon_{F_c}) + \omega) \frac{K^2}{2} + m_c^* \omega^2 \} \quad (10.c)$$

Performing the integration over k' by use of the Kronecker symbol of (8) and changing the variable \vec{q} to $\vec{K} = \vec{q} + \vec{G}$, give :

$$P_{ij} = \frac{1}{T} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{K}} f(\epsilon_{\vec{k}}) (1 - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{K}})) \int \frac{\text{Im} \chi(\vec{K}, \omega, T)}{\omega/T (e^{-\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{K}} - \epsilon_{\vec{k}} - \omega) A_{ij} d\omega \quad (11)$$

Eliminating the δ -function and transforming the summations over \vec{k} and \vec{K} into integrals give then :

$$P_{ij} = \frac{1}{T} \sum_{\vec{G}} d\omega \int k dk \int K dK \theta(2k - K + \frac{2m_c^* \omega}{K}) \frac{f(\epsilon) (1 - f(\epsilon + \omega))}{\omega/T (e^{-\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} \text{Im} \chi(\vec{K}, \omega, T) A_{ij} \quad (12)$$

where $\theta(k)$ is the Heaviside function.

Making the transformation :

$$\epsilon = \epsilon_{F_c} + Tx \quad (13)$$

$$\omega = Ty \quad (14)$$

leaves A_{11} given by (10 a) unchanged and transformes A_{22} and A_{12} into :

$$A_{22} = \frac{T^2}{3} (y^2 k^2 + x(x+y) K^2 + 2m_c^* Ty^2 (x + y)) \quad (15 a)$$

$$A_{12} = \frac{T}{3} ((2x + y) \frac{K^2}{2} + m_c^* Ty^2) \quad (15b)$$

Thus, P_{ij} becomes :

$$P_{ij} = m_c^* T \int \frac{dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} \int KdK \int dx \theta(2k - K + \frac{2m_c^* Ty}{K}) (f(x) - f(x + y)) \text{Im } \chi(\vec{K}, Ty, T) \quad (16)$$

As usual, we define the integrals :

$$I_n(y) = \int x^n (f(x) - f(x + y)) dx \quad (17.a)$$

with

$$I_0(y) = y$$

$$I_1(y) = -y^2/2 \quad (17.b)$$

$$I_2(y) = y(y^2 + \pi^2)/3$$

Following Rösler⁽¹¹⁾, we expand the different functions for a k value near the Fermi value k_{F_c} ; in particular, we can write :

$$\theta(2k - K + \frac{2m_c^* Ty}{K}) \approx \theta(2k_{F_c} - K) + 2m_c^* \Pi(\frac{x}{k_{F_c}} + \frac{y}{K}) \delta(2k_{F_c} - K) \quad (18)$$

Then, we calculate the P_{ij} functions by taking into account the lowest order term in T in the expression (18) and by changing the summation over the

smallest \vec{G} values into an integral. We separate out the sum on \vec{G} into N- and U-processes ; for $G = 0$, the vector \vec{K} is equal to \vec{q} and the expression (16) involves an integral over only y and K . For Umklapp processes, the problem is more delicate and, as announced in the preceding section, we will follow an approximate argument of Ziman⁽¹⁰⁾ to perform the sum on \vec{G} and the integral over K . Ziman considers that it is possible to change the discrete sum on \vec{G} into an integration over the angle made by \vec{G} with a fixed direction, which represents certainly a very rough approximation. If we call ψ the angle between the vectors \vec{G} and \vec{K} , we write :

$$q^2 = G^2 + K^2 - 2 GK \cos \psi \quad (19)$$

So, using the approximation of Ziman, we change the sum on \vec{G} into an integration on ψ with keeping G and \vec{K} fixed and finally the integration on ψ is changed to an integration on \vec{q} , with the element of integration $\sin \psi d\psi$ equal to $\frac{qdq}{GK}$.

As previously explained in § II.2, we use the limits of integration for K and q and we multiply the result by the coordination number Z ; so, the expression (16) involves an integral over y , K and q for U-processes.

So, P_{11} and P_{22} become :

$$P_{11} = \frac{m^* T}{3} k_F^4 \int_0^\infty \frac{y dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} A_3(y T) \quad (20)$$

$$P_{22} = \frac{m^* T^3}{3} k_F^4 \int_0^\infty \frac{y^3 A_1(yT) + \frac{\pi^2}{3} y A_3(yT) - \frac{y^3}{6} A_3(y T)}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} dy \quad (21)$$

where the function $A_n(\omega)$ are the sums of a contribution $A_n^N(\omega)$ from normal processes and a contribution $A_n^U(\omega)$ from Umklapp processes, i. e. :

$$A_n(\omega) = A_n^N(\omega) + A_n^U(\omega) \quad (22)$$

where we have for $G = 0$:

$$A_n^N(\omega) = \frac{1}{(k_{Fc})^{n+1}} \int_0^{G/2} q^n \operatorname{Im} \chi(\vec{q}, \omega, T) dq \quad (23)$$

and for $G \neq 0$:

$$A_n^U(\omega) = \frac{Z}{G(k_{Fc})^{n+1}} \int_{G-2k_{Fc}}^{G/2} q dq \int_{G-q}^{2k_{Fc}} K^{n-1} \operatorname{Im} \chi(\vec{K}, \omega, T) dK \quad (24)$$

If similarly we retain only the lowest order terms of (18), P_{12} is strictly equal to zero since the integral over q is proportional to $2I_1(y) + y I_0(y)$ which is zero according to (17b). So we need to evaluate P_{12} to an higher order term in T , i. e. to consider the second term of (18). So, P_{12} can be written as :

$$P_{12} = \frac{m_c^2 T^3}{3} \sum_{\vec{G}} \left\{ \int_0^\infty \frac{y^2 I_0(y) dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} \int K dK \theta(2k_{Fc} - K) \right. \\ \left. \operatorname{Im} \chi(\vec{K}, T, y, T) + \int_0^\infty \frac{dy}{(e^y - 1)(1 - e^{-y})} \int K^3 dK \right. \\ \left. \operatorname{Im} \chi(\vec{K}, T, y, T) \delta(2k_{Fc} - K) \left[\frac{2I_2(y)}{k_{Fc}} + \frac{2y I_1(y)}{K} + \frac{y I_1(y)}{k_{Fc}} + \frac{y^2}{K} \right] \right\} \quad (25)$$

The first term of (25) can be evaluated approximately by the method previously used for computing P_{11} and P_{22} . The second term of (25) can be calculated exactly because of the presence of the δ -function and its value is independent of the nature of the scattering processes, because K can always be equal to $2k_{Fc}$ either by N- processes (when the sphere of radius $2k_{Fc}$ is inside the first Brillouin zone) or by U-processes (when the sphere of radius $2k_{Fc}$ is outside the first Brillouin zone).

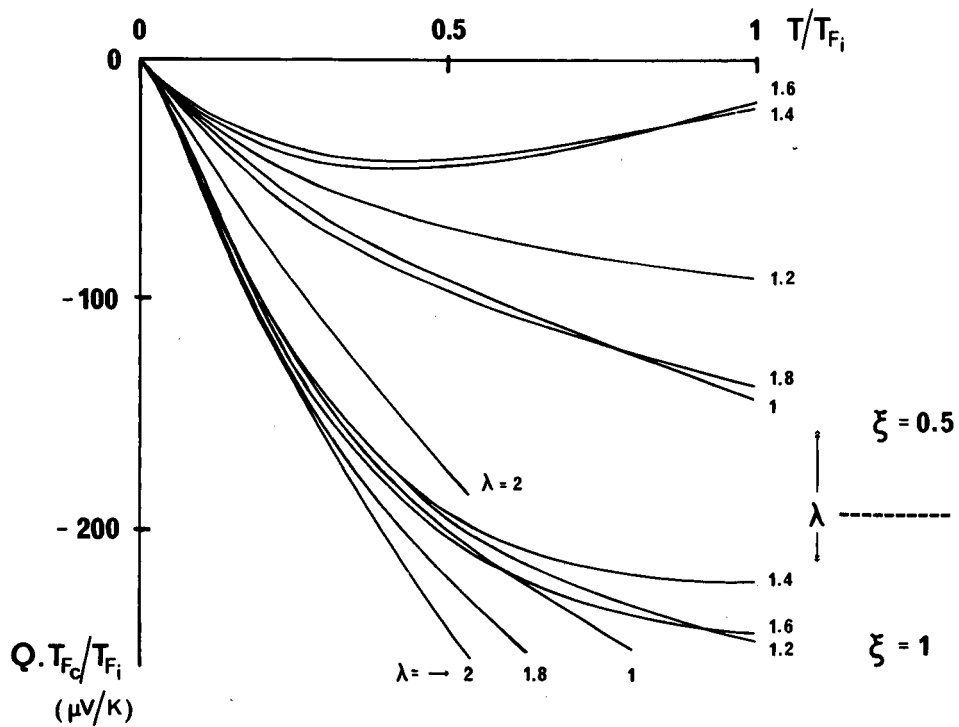


Fig.2: Theoretical plots of $Q \frac{T_{Fc}}{T_{Fi}}$ versus T/T_{Fi} , where Q , T_{Fc} and T_{Fi} are respectively the thermoelectric power, the c- and i-Fermi energies. The curves are drawn for several $\xi = k_{Fc}/k_{Fi}$ and $\lambda = G/2k_{Fc}$ values and for $S = 10$, $z = 6$ and $x_0 = 3/2$.

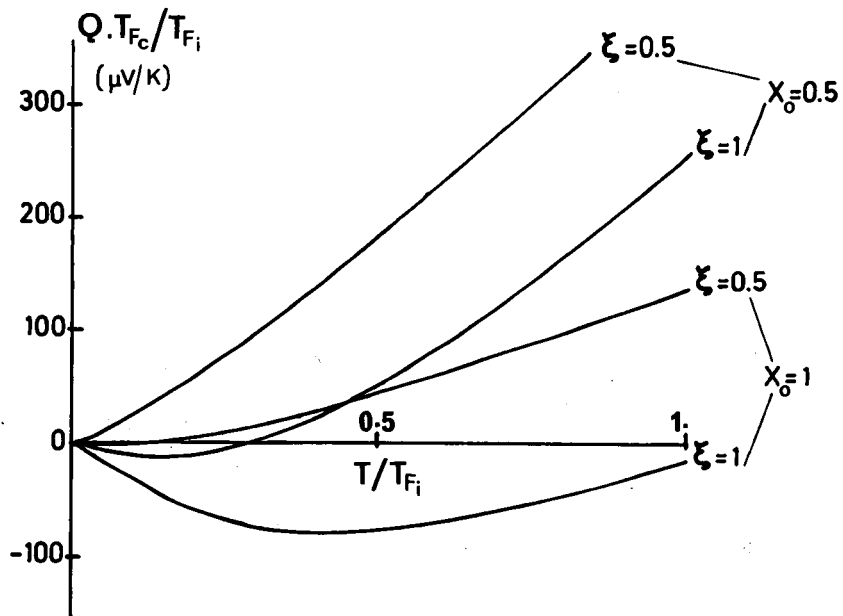


Fig.3: Theoretical plots of $Q \frac{T_{Fc}}{T_{Fi}}$ versus T/T_{Fi} , where Q , T_{Fc} and T_{Fi} are respectively the thermoelectric power, the c- and i-Fermi energies. The curves are drawn for several $\xi = k_{Fc}/k_{Fi}$ and x_0 values and for $S = 10$, $z = 6$ and $\lambda = 1$.

So, finally the expression (25) becomes :

$$P_{12} = \frac{1}{3} (m_c^* k_{F_c} T)^2 \left\{ \int_0^\infty \frac{y^3 A_1(yT)}{(e^y-1)(1-e^{-y})} dy + \frac{4}{3} \int_0^\infty \frac{y(y^2 + 4\pi^2)}{(e^y-1)(1-e^{-y})} \text{Im} \chi(2k_{F_c}, Ty, T) dy \right\} \quad (27)$$

So, by use of the expression (22), (23) and (24) x given by (7) becomes equal to :

$$x = x_0 + \frac{\alpha}{\beta} \quad (28)$$

where

$$\alpha = \int_0^\infty \frac{dy}{(e^y-1)(1-e^{-y})} \left(\frac{\pi^2}{3} x_0 y A_3(Ty) - \frac{1}{2} y^3 A_1(Ty) - \frac{2}{3} y(y^2 + 4\pi^2) \text{Im} \chi(2k_{F_c}, Ty, T) \right) \quad (29)$$

$$\beta = \int_0^\infty \frac{dy}{(e^y-1)(1-e^{-y})} \left(y^3 A_1(Ty) + \frac{\pi^2}{3} y A_3(Ty) - \frac{y^3}{6} A_3(T) \right) \quad (30)$$

The thermoelectric power is finally given by (6) using (28), (29) and (30).

2 - The theoretical results.

The theoretical results for the thermopower Q are presented versus the reduced temperature T/T_{F_i} for several parameters : the exchange-enhancement factor S, $\xi = k_{F_c}/k_{F_i}$, $\lambda = G/2k_{F_c}$ and x_0 . Indeed, as previously explained, a variation of x_0 is not consistent with the whole calculation which is performed for a spherical Fermi surface, but however it gives certainly a good description of the variation of the thermopower with the distortion of the Fermi surface. We make vary the parameter λ from 1 to 2, because for $\lambda \gtrsim 2$ the sphere of radius $2k_{F_c}$ is inside the first Brillouin zone and for $\lambda \lesssim 1$ the Fermi surface cannot be really described by a sphere.

Figure 2 and 3 give the main theoretical results of QT_{F_c}/T_{F_i} versus T/T_{F_i} for $S = 10$, $Z = 6$ (case of a simple cubic structure) and several ξ , λ and x_0 values. Figure 2 gives the results for a spherical Fermi surface ($x_0 = 3/2$) and Figure 3 gives the results for several x_0 values in the case $\lambda = 1$, for which the Fermi surface is certainly distorted from a sphere.

Let us firstly summarize the results for the case of Normal processes only, with a spherical Fermi surface :

i) The value of x is always positive and does not depend very much on temperature, so that Q is always negative and almost linear with temperature.

ii) The main effect on the thermopower comes from the crystallographic and band structures through ξ , λ and x_0 , rather than directly from the exchange-enhancement factor S ; this effect was already present at a minor degree in the case of the resistivity. In the present case, S appears equally in the numerator α and the denominator β of (28), so that the thermopower is almost completely independent of S . However, in the case of nearly magnetic actinide systems, the spin fluctuations give a large contribution to the thermopower because T_{F_i} is taken as relatively small as in the electrical and thermal resistivities.

iii) The thermopower does not vary very much with ξ , as it can be easily seen on figure 2 for $\xi = 1$ and $\xi = 0,5$.

iv) If we take a ratio T_{F_c}/T_{F_i} of order 20, the absolute value $|Q|$ reaches at $T = T_{F_i}$ a large value of order 20 $\mu\text{V}/\text{K}$.

The introduction of both the Umklapp processes and the distortion of the conduction electron Fermi surface yields important modifications of the thermopower, while, as we will see in the next section, the electrical and thermal resistivities are not really modified by the introduction of U-processes.

As previously done for the electrical and thermal resistivities⁽²⁾⁽³⁾ we have computed here the high temperature expansion of x by use of relations on $\chi(\vec{q}, \omega, T)$ and we have shown that x tends at high temperatures to a constant

x given by :

$$x_{\infty} = 2x_0 - \frac{2}{\frac{\lambda^4}{16} + z(1 + \frac{\lambda^4}{80} - \frac{\lambda}{2} - \frac{2}{5\lambda})}$$

So, the asymptotic value x_{∞} depends on the crystallographic and band structure by z , λ and x_0 . For $\lambda = 2$ (N-processes), x_{∞} is equal to $2(x_0 - 1)$, i.e. 1 for $x_0 = 3/2$; x_{∞} decreases when λ decreases from 2, then goes to a negative minimum value for λ of order 1.5 and increases finally to reach for $\lambda = 1$ a x_{∞} value smaller than the x_{∞} value obtained for $\lambda = 2$.

The main results of the total thermopower due to both N- and U-processes can be summarized as follows :

-i) First, there is a drastic effect of the U-processes for $x_0 = 3/2$. We see on figure 2 that the thermopower, although remaining always negative, has a clear positive curvature when λ differs from 2 and even goes through a minimum when λ is close to 1.5.

-ii) Second, there is also a drastic effect of a distortion of the conduction electron Fermi surface. The results are plotted on figure 3 for several x_0 values and for $\lambda = 1$, because, when λ is close to 1, the Fermi surface is certainly distorted from a sphere. We see on figure 3 that, for $x_0 = 1/2$, we obtain a curve changing sign with temperature or even a curve which is always positive. Moreover, if a negative x_0 value had been chosen, we would have found a very large and positive thermopower. However, the curvature of the different curves is always positive and we cannot obtain at present a positive and saturating thermopower.

-iii) We observe that the thermopower curves for λ different from 2 are closer to the $\lambda = 2$ curve at low temperatures than at high temperatures, indicating that the U-processes are more efficient at high temperatures, as expected.

iv) The thermopower is almost completely independent of the exchange-enhancement factor as discussed in the case of N-processes only, so that all the curves have been drawn for $S = 10$.

-v) The thermopower does not vary very much with ξ , although the variation with ξ is much more important for U-processes than for N-processes. Moreover, according to (31), the high temperature slope of the Q versus T curves is independent of ξ , as it can be seen on figure 3.

-vi) If we take a ratio T_F / T_{F_i} of order 20, we obtain values of Q ranging at $T = T_{F_i}$ between - 20 to + 20 v/k , according to the different parameters of figures 2 and 3. Thus the Q values are relatively large at $T = T_{F_i}$ and if we take relatively small T_{F_i} values, as generally done in the case of nearly magnetic actinides (1)(2), we obtain large thermopower values.

IV - THE ELECTRICAL AND THERMAL RESISTIVITIES.

1) The theoretical calculations.

We have shown in the preceding section that the Umklapp processes play an important role in the thermopower and we will study here their role in the electrical and thermal resistivities.

The electrical and thermal resistivities are respectively connected to P_{11} and P_{22} by the following relations :

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{g n_i}{2m_c^* k_{F_c}^4 v} \cdot P_{11} \quad (32)$$

$$\frac{W}{\frac{\rho_0}{L_0 T_{F_i}}} = \frac{27 n_i}{2\pi^2 m_c^* k_{F_c}^4 v T^3} \cdot P_{22} \quad (33)$$

where

$$\rho_0 = \left(\frac{1}{4} J N_c (\epsilon_F) \right)^2 \frac{m_c^* T_{F_c}}{n_c e^2} \frac{v}{n_c} \quad (34-a)$$

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \quad (34-b)$$

so that we can write :

$$\rho = \frac{\rho_0}{T} \int_0^\infty \frac{\omega A_3(\omega) d\omega}{(e^{\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} \quad (35)$$

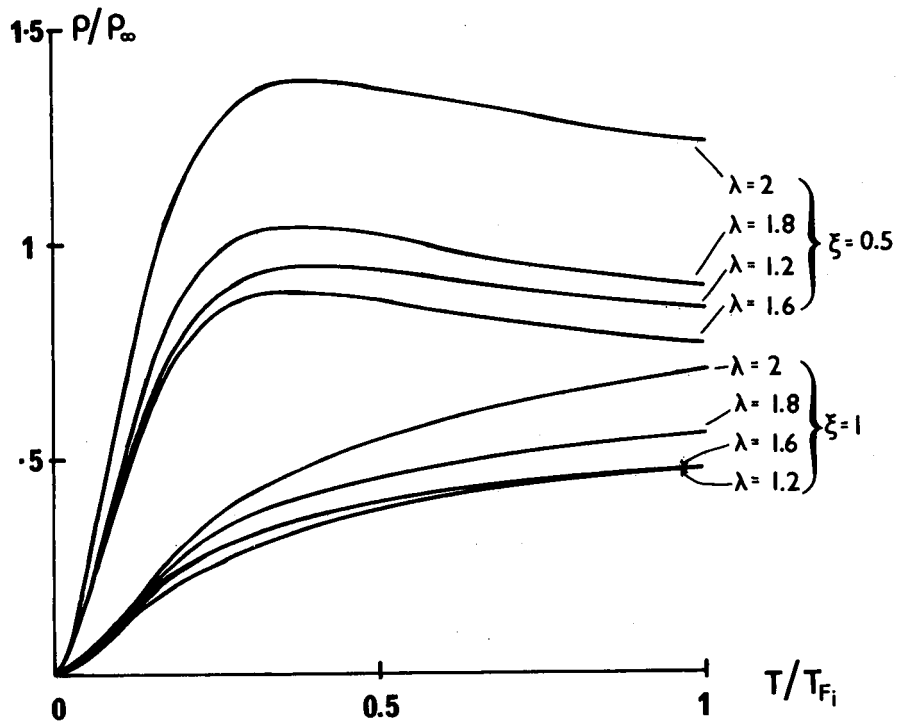


Fig.4: Theoretical plots of ρ/ρ_∞ versus T/T_{Fi} , where ρ , ρ_∞ and T_{Fi} are respectively the electrical resistivity, its high temperature limit and the i - Fermi energy. The curves are drawn for several $\xi = k_{Fc}/k_{Fi}$ and $\lambda = G/2k_{Fc}$ values and for $S = 10$, $z = 6$.

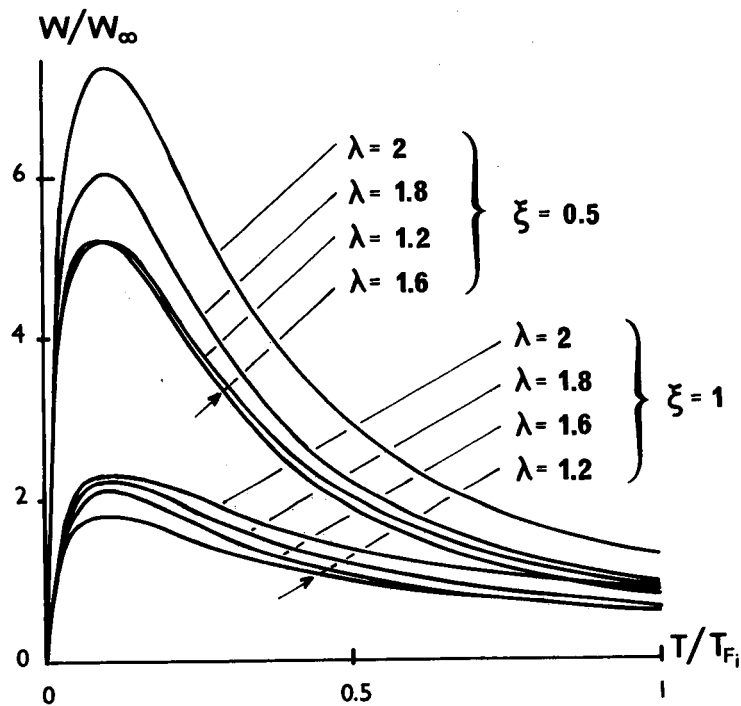


Fig.5: Theoretical plots of W/W_∞ versus T/T_{Fi} , where W , W_∞ , and T_{Fi} are respectively the thermal resistivity, the coefficient of its high temperature T^{-1} law and the i - Fermi energy. The curves are drawn for several $\xi = k_{Fc}/k_{Fi}$ and $\lambda = G/2k_{Fc}$ values and for $S = 10$, $z = 6$.

$$W = \frac{\rho_o}{L_o T^4} \int_0^{\infty} \frac{\omega T^2 A_3(\omega) + (3/\pi^2) \omega^3 A_1(\omega) - (1/2 \pi^2) \omega^3 A_3(\omega)}{(e^{\omega/T} - 1)(1 - e^{-\omega/T})} d\omega \quad (36)$$

2 - The theoretical results.

Figures 4 and 5 give typical plots of the electrical and thermal resistivities versus T/T_{Fi} for a spherical Fermi surface, $S = 10$, $z = 6$ and for several values of $\lambda = G/2k_{Fc}$ and $\xi = k_{Fi}/k_{Fi}$.

The high temperature behaviour of the electrical resistivity ρ has been also determined and is equal to :

$$\rho = \rho'_{\infty} \left(1 + \frac{2}{3} \left(\bar{I} - \frac{4}{3} \xi^2 \right) \frac{T_{Fi}}{T} \right) \quad (37)$$

where :

$$\rho'_{\infty} = \rho_{\infty} \left(\frac{\lambda^4}{16} + z \left(1 + \frac{\lambda^4}{80} - \frac{\lambda}{2} - \frac{2}{5\lambda} \right) \right) \quad (38)$$

$$\rho_{\infty} = 2\pi \rho_o \frac{n_i}{v} \quad (39)$$

The main results of the electrical resistivity calculation can be summarized as follows :

i) The general form of the electrical resistivity curves is exactly the same here as in the previous calculation which does not consider the U-processes⁽²⁾, the only difference being the asymptotic value of the resistivity at high temperatures. In particular, there is the same dependence of ρ on the two parameters S and ξ and the conditions for the existence of a maximum are not modified by the introduction of the U-processes, as it can be easily seen in formula (37). So, the effect of U-processes is not physically important for the resistivity and all the conclusions of the previous paper⁽²⁾ on the resistivity remain valid.

ii) The resistivity is smaller for λ different from 2 than for $\lambda = 2$. When, for a fixed k_{Fi} value, λ or G decrease, small regions outside the first Brillouin zone, such^c as the shaded area shown on figure 1, are created for the q-integration and the resistivity decreases for the two following reasons : first, we change the q-integration involving large q values from $G/2$ to $2k_{Fc}$ to another q-integration involving smaller q values from $G-2k_{Fc}$ to $G/2$; second, we neglect

small portions for the q -integration, namely the regions inside the sphere of radius $2k_F$ and outside the regions equivalent to the shaded area of figure 1. So, the effect resulting from the approximation of taking $q_{\max} = G/2$ is hidden by the first effect and we see here that the choice of $q_{\max} = G/2$ is not so crucial.

iii) The contribution of the U-processes increases with temperature for a given λ value. In particular, the low temperature resistivity T^2 law is due practically only to N-processes, while the U-processes become important at higher temperatures.

Similarly, the high temperature behaviour of the thermal resistivity W has been computed and is given by :

$$W = W'_{\infty} T_{F_i} / T \quad (40)$$

where

$$W'_{\infty} = \rho'_{\infty} / L_0 T_{F_i} \quad (41)$$

The main results of the thermal resistivity curves is exactly the same here as in the previous calculation which does not consider the U-processes⁽³⁾, the only difference being the coefficient W'_{∞} of the asymptotic $1/T$ law at high temperatures. The dependence on S and ξ is the same as previously⁽³⁾ and in particular the temperature of the maximum does not vary with the value of λ .

ii) The thermal resistivity is smaller for λ different from 2 than for $\lambda = 2$, for the same reasons as for the electrical resistivity.

iii) The contribution of the U-processes increases with temperature, as for the electrical resistivity.

Thus, the conclusions of the previous papers on the electrical⁽²⁾ and thermal⁽³⁾ resistivities are not modified by the introduction of the U-processes, in contrast to the case of the thermoelectric power.

V - COMPARISON WITH EXPERIMENTS AND CONCLUDING REMARKS.

We will compare now the preceding theoretical results to the experimental transport properties of nearly magnetic metals. Since it is difficult to

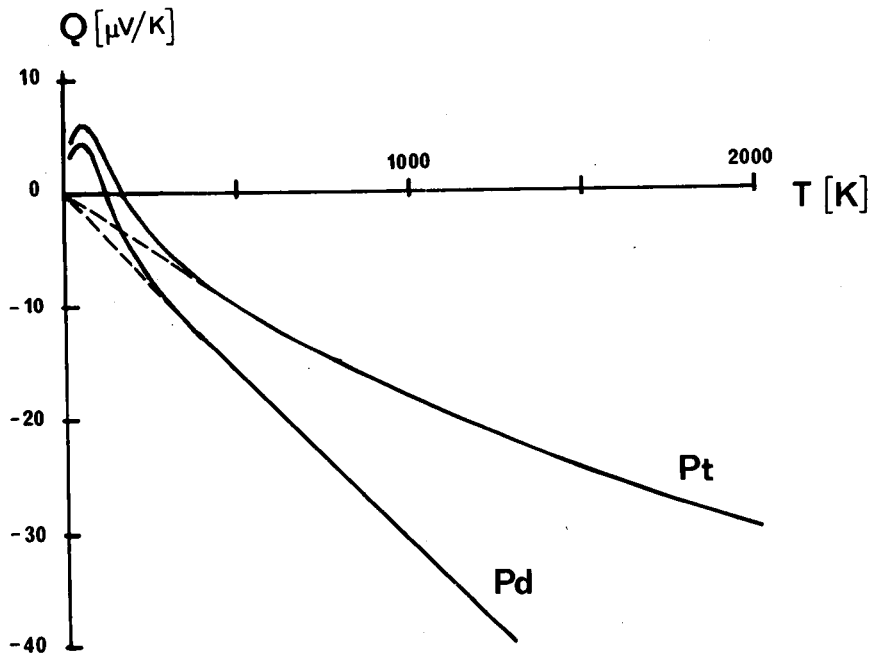


Fig.6: Experimental plots of the thermoelectric powers of Pt and Pd versus temperature.

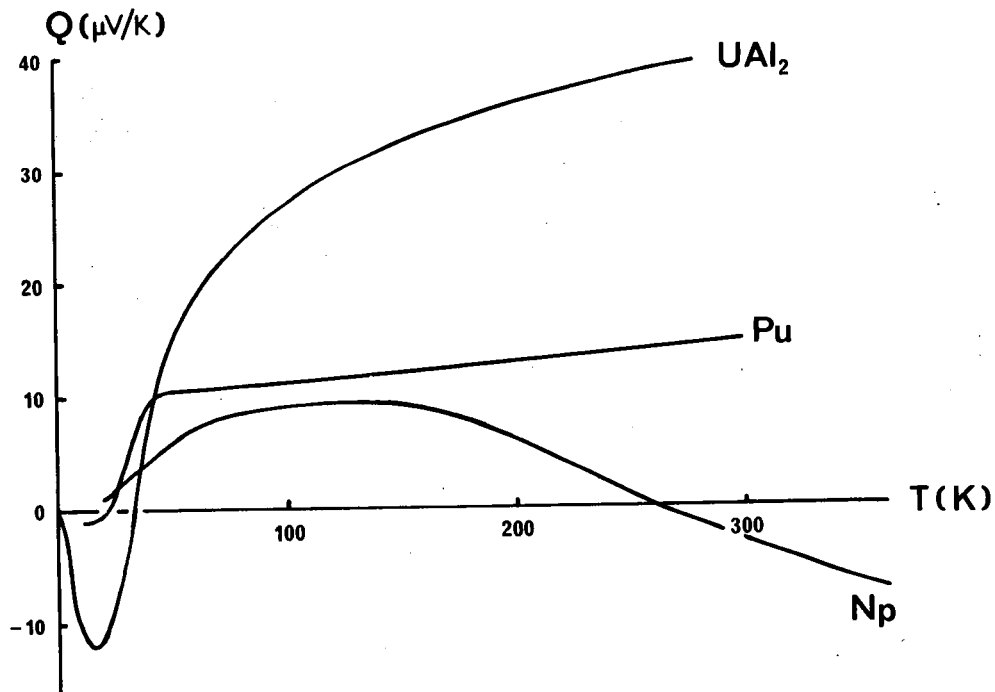


Fig.7: Experimental plots of the thermoelectric powers of Np, Pu and UAl_2 versus temperature.

compute the different parameters λ and x_0 for the different nearly magnetic systems, we will present here only a qualitative comparison with experiment in the only case of the thermoelectric power. Concerning the electrical and thermal resistivities, it is clear from the preceding section that the introduction of the Umklapp processes does not modify the main results and all the conclusions of the previous papers ⁽¹⁾⁻⁽³⁾ remain unchanged. In particular, the electrical resistivities of Np and Pu metals or of many Uranium and Plutonium compounds ⁽¹⁾, as well as the thermal resistivities of Pu ⁽⁴⁾ or UAl₂ ⁽⁷⁾, can be accounted for by the spin fluctuation theory and the introduction of the Umklapp processes changes only slightly the parameters used for the different fits without modifying really the physical results.

The only available data for the thermoelectric power of nearly magnetic systems concern Pt ⁽¹²⁾, Pd ⁽¹²⁾, Np ⁽⁵⁾, Pu ⁽⁶⁾ and UAl₂ ⁽⁷⁾. The thermoelectric power of Platinum and Palladium is negative except at low temperatures and reaches values of order - 30 or - 40 μ V/K at very high temperatures, as shown on Figure 6. In the case of nearly magnetic transition metals, the broad band c is the s-band and the narrow band i is the d-band. Thus, the experimental curves of figure 6 could be accounted for by the curves of figure 2 obtained for $x_0 = 3/2$, $S = 10$, λ close to 1 or 2, $\xi = 1$, T_{F_i} of order 1500-2000K and T_{F_c}/T_{F_i} of order 10, i. e. T_{F_i} and T_{F_c} of order respectively 0.15-0.2 eV and 1.5-2eV.

Let us remark that the values of S , ξ and T_{F_i} are the same as those used previously to fit the resistivity of Palladium ⁽²⁾. Moreover, the value of T_{F_i} , which is much larger for Palladium than for actinide systems, is certainly reasonable here, since the distance between the Fermi energy and the top of the d-band is small because there is only 0.5 hole in the d-band of Pd ; however, the d-band of Pd is certainly far from a parabolic band. We can also remark that $|Q|$ is large at high temperatures, which agrees with the large theoretical values that we can obtain in the spin fluctuation model. Finally, the positive peaks observed at low temperatures could be attributed to an effect either of "paramagnon-drag" ⁽⁹⁾ or of "phonon-drag" ⁽¹²⁾.

Figure 7 shows the experimental curves for the thermoelectric power of Neptunium ⁽⁵⁾, Plutonium ⁽⁶⁾ and UAl₂ ⁽⁷⁾. The thermopower of Pu and UAl₂ is negative at low temperatures, changes sign at roughly 30-40 K and shows a clear tendency to saturation at high temperatures. To compare these results to

theory, we consider that the i-band of these nearly magnetic actinide systems is the very narrow 5f band, that the c-band is formed by the 7s and 6d bands and that the d-f hybridization is neglected here. The experimental thermopower of Pu and UAl_2 cannot be fitted by the curves of figures 2 and 3, since we have never found a positive thermopower saturating at high temperatures. However, we can qualitatively account for the curves of Figure 7 by the theoretical curves of Figure 3 with x_0 smaller than 3/2, indicating, as expected, that the conduction electron Fermi surface of Pu and UAl_2 is certainly different from a sphere. The thermoelectric power of Plutonium can be reasonably compared to the curve $x_0 = 0.5$, $\xi = 1$ and $S = 10$ of figure 3 with T_{F_i} of order 300 K and T_{F_c}/T_{F_i} of order 20, but the theoretical curve is linear instead of presenting a saturation at high temperatures. A similar comparison can be done for UAl_2 . However, the negative values of the thermopower observed at low temperatures, in particular the negative peak of UAl_2 , are perhaps due to another phenomenon such as the phonon or the paramagnon-drag. The thermopower of Neptunium is more difficult to be accounted for by the theoretical figures 2 and 3. A value for T_{F_i} of

750 K had been previously used to fit the resistivity of Neptunium⁽²⁾ and we need to know the thermopower of Np above 300 K

before comparing reasonably the data to theory. However, a possible explanation could be that the negative value of Q above 250 K would correspond to a curve of figure 2 and that the positive broad maximum below 250 K would be due to another phenomenon such as the "paramagnon-drag". So, we have much less succeeded in fitting the thermopowers of nearly magnetic metals than previously their electrical resistivities; however, the general shape and the order of magnitude seem to indicate that the thermopowers of Pd, Pt, Np, Pu and UAl_2 are essentially due to spin fluctuations.

But it is clear that the present calculation, which is at our knowledge the first detailed one of the spin-fluctuation contribution to the thermopower, must be considered as a first calculation which must be improved, because this approach considers two parabolic c- and i-bands, treats approximately the Umklapp processes and neglects both the phonon contribution and the phonon- or paramagnon-drag effects. However, this calculation is theoretically better than previous calculations on the phonon thermopower⁽¹¹⁾ since we take into account here the full q -, ω - and T -dependence of $\chi(q, \omega, T)$.

The preceding calculation must be improved, in particular to obtain a x value passing through a negative minimum and increasing then rapidly with temperature, in order to account for the tendency to saturation observed in Pu and UAl_2 at high temperatures. We can propose at least three possible improvements : first, it would be necessary to have a better description of the Umklapp processes and in particular to not use the Ziman approximation ; an exact numerical calculation although very long and tedious, is in principle possible to describe correctly the geometry of figure 1. The second possible improvement would be to have a better description of the c- and i-band structure ; the first step would be to compute x_0 as a function of λ for a given geometry of the Brillouin zone and for a given model for the conduction electrons and then the next step would use more realistic band calculations. The third improvement would be to compute the paramagnon-drag effects which are certainly important at low temperatures⁽⁹⁾. All these improvements would probably yield a positive thermopower saturating at high temperatures as in Pu and UAl_2 . The second improvement of considering more realistic band structures is very important and in fact more important here than in the previous calculations of the electrical and thermal resistivities, because the thermopower is very sensitive on the details of the Fermi surface and less dependent on the exchange enhancement factor of the magnetic susceptibility.

At last, in spite of the approximations of the model, both the general form and the order of magnitude of the thermopowers of nearly magnetic metals can be described by the spin fluctuation model with including the Umklapp processes and a distortion of the conduction electron Fermi surface.

Acknowledgments.

We would like to thank Dr. F. Steglich for giving us his data prior to publication and for very fruitful discussions. One of us (J. R. I. S.) would like to acknowledge Professeur J. Friedel and the laboratoire de Physique des Solides at Orsay for their hospitality during this work.

REFERENCES

- (1) See for example R. Jullien and B. Coqblin "Plutonium and other Actinides" ed. by H. Blank and R. Lindner, North Holland Publishing Company (1976), and references therein.
- (2) R. Jullien, M. T. Béal-Monod and B. Coqblin, Phys. Rev. Lett., 30, 1057 (1973) and Phys. Rev. B 9, 1441 (1974)
- (3) R. Jullien and B. Coqblin, J. of Low Temp. Phys. 19, 59 (1975)
- (4) J. F. Andrew, J. P. C. S. 28, 577 (1967)
R. O. A. Hall and J. A. Lee, in "Plutonium 1970", ed. by W. N. Miner, p. 35 (1970)
- (5) G. T. Meaden, Proc. Roy. Soc. A 276, 553 (1963)
- (6) R. Lallement, J. P. C. S. 24, 1617 (1963)
- (7) F. Steglich, private communication.
- (8) A. B. Kaiser and S. Déniach, Int. J. Magn. 1, 11 (1970)
- (9) A. B. Kaiser, A. I. P. Conf. Proceed. 29, 364 (1976)
- (10) J. M. Ziman, in Electrons and Phonons (Oxford University Press, 1960)
- (11) M. Rösler, Phys. Stat. Sol. 37, 391 (1970)
- (12) R. P. Huebener in Solid State Physics, Seitz and Turnbull ed. (Academic Press, 1972) vol 27, p. 63.