

УДК 669.822.5
 © 1990

МОДЕЛЬ α - γ ПЕРЕХОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ УРАНЕ

Л. Г. Чачхиани, В. П. Дмитриев, П. Толедано¹

Показано, что геометрические соотношения между кристаллическими решетками кубического γ и ромбического α -урана могут быть получены в модели переориентирующихся несферических атомов. Обсуждается, как эта модель качественно объясняет аномальное соотношение между коэффициентами теплового расширения, согласуется со свойствами твердых растворов и магнитными свойствами халькогенидов урана.

1. Понятие радиус атома (ионный, атомный или металлический [^{1, 2}]) покоится на представлении о твердом теле как плотной упаковке несжимаемых шаров — атомов (ионов). Это грубое модельное представление глубоко укоренилось в физике твердого тела, так как по необъясненным до сих пор причинам позволяет с хорошей точностью предсказывать геометрические характеристики структур ряда элементов таблицы Менделеева, их взаимную растворимость, а также прогнозировать возможность образования химических соединений и их структуру.

Однако для актинидов понятие радиус элемента в значительной степени теряет смысл. Это следует из того, что кристаллические структуры некоторых фаз 5f элементов нетипичны, т. е. не встречаются среди фаз других чистых элементов, редко реализуются среди фаз многокомпонентных растворов, и, если атомы рассматривать как шары, не выглядят плотноупакованными. Физические свойства таких сложных фаз не удовлетворяют также представлениям о направленных валентных связях и о силах взаимодействия, пропорциональных плотности локализованных электронов. Одной из самых простых нетипичных структур актинидов является α -фаза урана, образующая особый структурный тип [1].

Целью нашей работы является построение модели атома урана, объясняющей структуру металлических фаз и позволяющей понять аномальные физические свойства металлического урана и некоторые свойства его соединений. Исходным пунктом модели является представление о том, что атом (ион) в металлическом уране имеет несферическую форму. Сама форма и геометрические размеры атома определяются по высокотемпературной модификации урана (γ -фаза). Геометрические характеристики другой модификации (α -фазы) вычисляются по полученным данным. На основании этих характеристик нами получено качественное объяснение термодинамических свойств α -фазы (аномальной анизотропии теплового расширения, соотношения между упругими модулями и т. д.).

2. Уран кристаллизуется в структурном типе A2 (фаза γ) с объемноцентрированной кубической ОЦК решеткой, симметрия которой описывается пространственной группой O_h^9 , и с числом атомов в примитивной ячейке $z=1$ [1]. Затем при понижении температуры между 774 и 668 °C при нормальном давлении существует очень сложная по структуре β -фаза (эта σ -фаза, по ф́ранк-касперовской классификации, обычно реали-

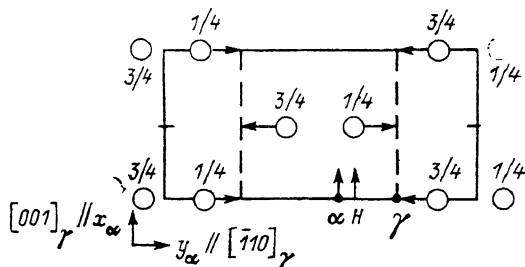
¹ Амьенский университет, Франция.

зается в сложных сплавах переходных металлов, ее симметрия D_{2h}^{14} , $z=30$. Ниже 668°C устойчива ромбическая α -фаза структуры $A20 D_{2h}^{17}$, $z=2$). Структуру α -U можно представлять как вариант слабо искаженной структуры A3 (гексагональной плотноупакованной (ГПУ) симметрии D_{6h}^4 , $z=2$) [3]. В соответствии с этим ее можно представить как образованную из кубической ОЦК структуры γ -фазы путем послыоного сдвига атомов, образующих плоскости $(110)_\gamma$ в направлении $\pm[110]_\gamma$. Этот же послыоной сдвиг атомов точек (шаров) вдоль плоскостей $(110)_\gamma$ на величину $|t|_h=1/8A_\gamma$ приводит к образованию ГПУ структуры [4]. Для получения структуры α -урана сдвиг $|t|_\alpha$ несколько больше $|t|_h$ (рис. 1).

При переходе из ОЦК в ГПУ величина сдвига атомов фиксируется условием плотной упаковки твердых сфер.

Рис. 1. Структура α -U.

Цифры — высота атомов над базисной плоскостью. Вертикальные стрелки указывают координату y_α в α -, γ - и гипотетической H-фазе. Горизонтальные стрелки — направление относительного смещения атомов при переходе из фазы α в γ .



Возникает первый вопрос: что фиксирует сдвиг атомов при переходе в α -фазу?

Если представлять себе α -фазу как упаковку непроницаемых сфер, то в структуре α -фазы должны наблюдаться относительно большие полости диаметром 1.1 и 1.36 Å. Наличие таких пустот делало бы решетку нестабильной и давало бы основание предсказать наличие широкой области гомогенных твердых растворов внедрения в системах U—B, U—C, U—N и т. д. На деле соответствующие фазовые диаграммы почти полностью заняты зоной распада твердого раствора вплоть до очень высоких температур. Орторомбическая элементарная ячейка α -U имеет размеры (нм): $a_\alpha=0.2852$, $b_\alpha=0.5865$, $c_\alpha=0.4955$ ($a_\gamma=0.3524$) [1].

Если исходить из представлений о ковалентности связи атомов в металле и структуры α -фазы (рис. 1), то следует ожидать, что наименьший коэффициент теплового расширения должен наблюдаться вдоль оси a_α , а наибольший — вдоль b_α . На деле же коэффициент теплового расширения вдоль b отрицательный, а вдоль a_α больше, чем вдоль c_α . Уже описанных фактов достаточно, чтобы увидеть, что качественно их можно попытаться объяснить тем, что α -фаза представляет собой плотноупакованную структуру из продолговатых объектов, длинная ось которых направлена вдоль b_α . Увеличение амплитуды вращения в плоскости $(ab)=(110)$ при повышении температуры и приводит к неординарному соотношению между коэффициентами теплового расширения.

Ниже эта модель развивается в направлении количественного определения геометрических параметров атомов урана.

3. Чисто формально группа D_{2h}^{17} (2) является подгруппой O_h^9 (1). Поэтому можно определить параметр порядка, описывающий соответствующее понижение симметрии. Это тот же параметр порядка, который описывает реконструктивный переход O_h^9 (1) — D_{6h}^4 (2) [4]. Зная параметр порядка, можно, как и в [4], построить феноменологическую теорию перехода O_h^9 (1) — D_{2h}^{17} (2). Но для наших целей важно взять из [4] только тот результат, что этот параметр позволяет проводить расчет, взяв в качестве исходной этой оскосимметричной фазы гипотетическую ГПУ структуру с симметрией D_{6h}^4 (2). В случае такого выбора начала отсчета для параметра порядка смещения центров атомов урана при переходе в две реально наблюдаемые фазы α и γ оказываются малыми. В качестве механизма, определяющего необходимость такого смещения, возьмем

разворот продолговатых атомов урана. Основанием для этого служит структура α - и γ -фаз, если их считать плотноупакованными (рис. 2), как и описанные выше характеристики анизотропии теплового расширения α -фазы. Если ввести в рассмотрение локальную систему координат в γ -фазе в ось z вдоль направления [110], то разворот атомов урана в плоскости (110) определяется функцией $x^2 - y^2$. Проекция на плоскость xu границы поверхности равной электронной плотности $\rho(\tau, \theta, \varphi) = \text{const}$, определяющей минимальные расстояния между атомами урана, должна иметь форму замкнутой кривой. Анизотропная часть этой кривой должна быть пропорциональна функции анизотропии. Таким образом, в общем случае проекция поверхности равной концентрации электронов имеет вид

$$\rho_{\perp}(x, y) = \text{const} = R_1 + R_2(x^2 - y^2), \quad (1)$$

где R_1, R_2 — функции $x^2 + y^2$.

Будем предполагать, что форма атома достаточно гладкая, и выберем R_1 и R_2 функциями минимальной целой степени $x^2 + y^2$. Так как $\rho_{\perp} > 0$, то простейшую модель типа (1) можно записать в виде

$$\rho_{\perp} = \text{const} = p^4 - c^4 = (x^2 + y^2)^2 - 2c^2(x^2 - y^2). \quad (2)$$

Кривая (2) записана в стандартном виде овала Касини,² где $p^2 > c^2$ для отсутствия перетяжки и длинная ось направлена вдоль x . Переход $D_{6h}^{\pm}(2) \rightarrow D_{2h}^{17}(2)$ происходит без мультипликации примитивной ячейки. Параметр порядка, соответствующий развороту овала (2), пропорционален компонентам

Рис. 2. Укладка несферических атомов урана в фазах α (сплошные овалы) и γ (штриховые). Проекция на плоскость (110) _{γ} || (001) _{α} .

тензора деформации $\eta_1 \sim (e_{xx} - e_{yy})$. Следовательно, параметр порядка двухкомпонентный и образует базис для представления E_g группы $D_{6h}^{\pm}(2)$ с $\mathbf{k} = 0$. Вторая компонента параметра порядка пропорциональна $\eta_2 \sim 2e_{xy}$. Две фазы α и γ со взаимно перпендикулярным расположением длинных осей соответствуют двум различным решениям уравнения состояния для параметра порядка $\eta_1 > 0$ и $\eta_1 < 0$.

То, что второе решение, соответствующее переходу $D_{6h}^{\pm}(2) \rightarrow O_h^9(1)$, приводит к уменьшению числа атомов в примитивной ячейке, с точки зрения чистой геометрии структуры является случайным, но следует как закономерное из теории реконструктивных переходов [4]. Это происходит, если смещение центров атомов при переходе из гипотетической ГПУ структуры в γ -фазу соответствует сдвигу $|\tau_{\gamma}| = a_h/4\sqrt{3}$. Используем этот факт, чтобы определить параметры анизотропии модели (2). В качестве характеристики слоя, плотноупакованного овалами Касини, возьмем угол между направлениями из центра одного атома на центры двух ближайших соседей (рис. 2). В структуре γ -фазы этот угол $\psi_{\gamma} = \arccos(1/3) \approx$

² Более простая модель эллипсоида тоже содержит два параметра, но плохо согласуется с экспериментальными данными в количественном отношении.

$\approx 70^\circ 51'$. Из $\varphi_\gamma = \arccos(1/3)$ следует $9p = 20$ с. Из геометрии $a_\gamma = 2\sqrt{p^2 + c^2}$ и, следовательно, $p = 0.1607$ нм, $c = 0.0723$ нм.

Эти значения параметров модели имеют физический смысл, только если они сохраняются в других фазах металлического урана и проявляются хотя бы в некоторых соединениях урана.

4. Сложная по структуре β -фаза по предложенной модели реализуется при нормальных давлениях в связи с тем, что разворот вытянутых атомов урана от α -фазы к γ -фазе энергетически выгоднее реализовать путем скоррелированного разворота и перемещения большей группы атомов. Эту сложную систему проще оптимизировать по энергии деформации атомов. При высоких давлениях энергетически выгоднее продавливание электронной оболочки, которая таким путем проходя через сферическую форму, должна скачком изменить направление главной оси. Это и происходит в металлическом уране. По мере повышения давления температурный интервал существования β -фазы сужается и выше 30 кбар идет непосредственный переход из α -фазы в γ .

Геометрические характеристики α -фазы, определенные по рис. 2 и результатам предыдущего раздела, следующие: $a_\alpha^x = 2\sqrt{p^2 - c^2} = 0.287$ нм и относительное отличие $(a_\alpha^x - a_\alpha^y)/a_\alpha^x = 0.6\%$, $b_\alpha^x \approx 0.616$ нм, $\Delta b_\alpha/b_\alpha^x = 4.86\%$, $\psi_\alpha = 50^\circ$, $\Delta\psi^\alpha/\psi_\alpha = 3.7\%$.

Для сравнения приведем следующие данные. Модель ионных радиусов таких классических ионных кристаллов, как LiCl, LiBr, LiI, дает ошибку в предсказании параметров решетки типа NaCl соответственно 6.7 и 8% для NaBr и NaI на 3 и 4%, и т. д. [2]. Учитывая, что измерения параметров решеток α - и γ -фаз велись при разных температурах, а приведенные расчеты поправок на температурные эффекты не содержат, такое совпадение расчетных данных и эксперимента следует признать хорошим. Таким образом, можно рассматривать, что переход $\alpha \rightarrow \gamma$ в металлическом уране вызван ориентационным переупорядочением (согласно рис. 2), плотноупакованным в плоскости $(110)_\gamma$ несферических атомов, форма плотности вероятности распределения заряда которых определяется (2).

Расстояния между плоскостями (110) в γ -фазе $\approx a\sqrt{3}/2$ с точностью до 2% совпадают с расстоянием между плоскостями, перпендикулярными c в α -фазе. Из этого следует, что атом урана осесимметричен.

Овалоиды Касини с определенными выше параметрами можно плотно упаковывать со сферическими атомами в стехиометрии 1:1, например в структуре NaCl, для центров атомов, если вытянутую ось овалоида направить вдоль (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ или $(1\bar{1}\bar{1})$.

Такое упорядоченное расположение овалоидов в структуре кристаллов US, USe, UTe после ферромагнитного упорядочения позволяет с помощью механизма, рассмотренного в [5], объяснить гигантскую магнитную анизотропию этих соединений при относительно малой величине магнитного момента на ион [6].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 1, 2.
- [2] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 415.
- [3] Гекстра Г., Кац Дж. // Актиниды / Под ред. Г. Сибборга и Дж. Каца. М.: ИЛ, 1955. С. 110—162.
- [4] Dmitriev V. P., Roshal S. B., Gusan Y. M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 19. P. 1958—1961.
- [5] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. С. 60—62.
- [6] Гуртовой К. Г., Левитин Р. З. // УФН. 1987. Т. 153. С. 193—229.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Тбилиси

Поступило в Редакцию
13 июня 1989 г.
В окончательной редакции
6 февраля 1990 г.