

©1994

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЕ $UF_{e_{1-x}Ni_xAl}$; ТЕОРИЯ И МЕССБАУЭРОВСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

И.М.Резник, Ф.Г.Вагизов, Р.Троч¹

Химическая связь в $UF_{e_{1-x}Ni_xAl}$ интерпретируется в рамках неэмпирических расчетов распределения электронного заряда, выполненных модифицированным статистическим методом. Приведены карты эквивалентных поверхностей в кристаллографически важных плоскостях. Показано, что распределение электронов сопровождается значительным переносом заряда из плоскости U-Fe(Ni) в плоскость Al-Fe(Ni), где оно характеризуется заметно большей неоднородностью. Максимальная концентрация валентного заряда обнаружена в области, охватывающей комплекс ионов Fe(Ni)-Al в базисной плоскости. Связь между ними обнаруживает признаки ковалентности. Эта область в значительной степени определяет градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe .

Результаты теоретического исследования особенностей химической связи в $UF_{e_{1-x}Ni_xAl}$ сопоставляются с данными мессбауэровских измерений. Предпринята попытка объяснить с точки зрения теории химической связи anomальное поведение параметров решетки и спектров ядерного гамма-резонанса с изменением x .

Соединения урана с переходными $\langle T \rangle$ и простыми $\langle M \rangle$ металлами составляют обширный класс интерметаллидов, обнаруживающих ряд уникальных электронных и, в частности, магнитных свойств. Эти соединения характеризуются особенностями взаимодействия f -электронов с кристаллическим полем или необычными соотношениями параметров f -зоны с другими характерными величинами (спин-орбитальным расщеплением, например) [1]. Интерпретация наблюдений в большинстве публикаций основывается именно на таких особенностях. Однако многообразие фаз UT_xM_y свидетельствует и о специфическом характере химической связи в этих веществах, без понимания которого природа магнитных свойств вряд ли может считаться достаточно ясной.

Ключевыми понятиями современной теории химической связи являются распределения плотностей заряда $\rho(\mathbf{r})$ и спина $\sigma(\mathbf{r})$ [2]. Их фундаментальная роль следует из результатов классической работы [3], согласно которым свойства основного состояния кристалла однозначно определяются распределением электронной плотности в нем. Важным достоинством теории, оперирующей с электронной плотностью,

¹ Polish Academy of Science, W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research 50-950, Wrocław 2, P.O. Box 937, Poland.

по сравнению с анализом одноэлектронных спектров является то, что описание химической связи с помощью карт распределений электронной плотности отличается особой наглядностью, ясно выделяя ключевые черты межионных взаимодействий.

В то же время электронная плотность может быть рассчитана путем обработки данных, полученных в прецизионных экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей (интенсивность брэгговского рассеяния пропорциональна квадратам модулей фурье-компонент электронной плотности). Однако в интерметаллидах экспериментальное обнаружение ответственных за химическую связь малых флуктуаций валентной электронной плотности на фоне полной электронной плотности представляется только делом будущего.

Как показывают многочисленные примеры (см. обзор [2]), вполне надежная информация о распределении электронной плотности валентных электронов может быть получена с помощью первопринципных теоретических расчетов. Некоторые интегральные характеристики найденных таким образом распределений заряда могут быть надежно верифицированы опытом и способствовать его адекватной интерпретации. К числу таких экспериментов относится квадрупольное расщепление линий ядерного гамма-резонанса (ЯГР), пропорциональное градиенту электрического поля (ГЭП) на активных ядрах.

Интересным представителем UTM-группы являются сплавы. Даже на фоне необычных свойств UTM-материалов они выглядят особо, обнаруживая ряд аномалий [4], в числе которых резкое отклонение от закона Вегарда и немонотонная зависимость квадрупольного расщепления от состава.

В настоящей работе мы представим результаты теоретических расчетов электронной плотности в $UFe_{1-x}Ni_xAl$, сопоставим их с данными мессбауэровских исследований и на такой основе сделаем заключения об особенностях химической связи в этих соединениях.

1. Основные положения теории

Проблема расчета распределения электронной плотности в кристалле традиционно тесно связана с полным решением одноэлектронной спектральной задачи. В последние десять лет благодаря прежде всего развитию линейного варианта метода muffin-tin орбиталей (LMTO) [5] в рамках приближения локальной плотности [6] стало возможным самосогласованное решение этой задачи для кристаллов, содержащих несколько десятков электронов в элементарной ячейке (см., например, [7]). Однако оно продолжает оставаться весьма сложным в техническом отношении из-за необходимости многократного решения секулярной задачи высокой размерности в большом числе точек зоны Бриллюэна. Избежать этого можно, если использовать теорию, в которой эффективный межэлектронный потенциал и электронная плотность связываются непосредственно.

Такая связь в случае неоднородного электронного газа может быть получена лишь в рамках упрощающих предположений. Хорошо известны два предельных случая такого рода. В первом случае предельно слабого псевдопотенциала может быть развита теория возмущений, удовлетворительно описывающая свойства основного состояния простых металлов [8]. Однако теория возмущений терпит фиаско при опи-

сании полупроводников, диэлектриков или переходных металлов. Второй случай — квазиклассическое приближение, более известное как приближение Томаса-Ферми (МТФ) или статистический метод, когда речь идет о вычислении электронной плотности. Критерием его применимости является предельно плавное изменение потенциала. Очевидно, что оно адекватно описывает длинноволновые свойства простых металлов. Практические расчеты показывают, что оно неплохо воспроизводит также и реакцию электронной подсистемы полупроводников на самосогласованный псевдопотенциал [9]. В этом случае он не может считаться малым, но решающую роль играют начальные члены его фурье-разложения. Погрешность растет по мере увеличения длины актуальной части разложения по векторам обратной решетки. Таким образом, повысить точность МТФ можно, построив теорию, справедливую в случае потенциала, допускающего представление в виде суммы гладкой, но произвольной по амплитуде, и малой составляющей, которая может быстро осциллировать.

Теория такого рода (модифицированный метод Томаса-Ферми — ММТФ) была предложена в работе [10]. В работе [11] дана ее общая формулировка. Здесь мы приводим лишь формулы, необходимые для понимания алгоритма расчетов.

Исходным пунктом служит уравнение Дайсона для одночастичной функции Грина

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) - \int \Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \varepsilon) V(\mathbf{r}'') \Gamma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \varepsilon) d\mathbf{r}'' \quad (1)$$

электронного газа в поле $V(\mathbf{r})$, где

$$\Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = -\exp(ikR)/(2\pi R), \quad R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad k^2 = 2\varepsilon. \quad (2)$$

Матрица плотности Дирака, диагональный элемент которой равен электронной плотности, связана с ней формулой

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) d\varepsilon. \quad (3)$$

Уравнение (2) переписывается в виде

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) - \Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) &= V_1(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}'' \Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \varepsilon) \Gamma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \varepsilon) + \\ &+ \int d\mathbf{r}'' \Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \varepsilon) \Gamma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \varepsilon) (V(\mathbf{r}'') - U(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (4)$$

где $U(\mathbf{r})$ — достаточно произвольная пока функция. Если вторым членом можно пренебречь, то это уравнение может быть решено. Результатом оказываются формулы МТФ для потенциала $U(\mathbf{r})$. В частности,

$$\rho(\mathbf{r}, k) = (\sigma\pi^2)^{-1} \theta(\tilde{k}^2(\mathbf{r})) \tilde{k}(\mathbf{r})^3, \quad (5)$$

где

$$\tilde{k}^2(\mathbf{r}) = k^2 - 2U(\mathbf{r}) \equiv 2(\varepsilon - U(\mathbf{r})), \quad (6)$$

$\theta(x) = 1$ для $x > 0$ и $\theta(x) = 0$ иначе, а параметр k или фермиевская энергия ε определяется по заданному числу частиц (средней плотности). Мы используем, если не оговорено иное, систему атомных единиц и для упрощения предполагаем, что орбитальные состояния заняты однократно. В случае замкнутых оболочек нужно просто удвоить результаты.

Решение (4) можно записать в виде ряда

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \sum_{j=0}^{\infty} \Gamma_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} & \Gamma_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \\ & = -\frac{1}{2\pi} \int \dots \int_j \exp \left(i\tilde{k}(\mathbf{r}') \sum_{l=1}^{j+1} S_l \right) S_{j+1}^{-1} \prod_{l=1}^j \left(-\frac{d\mathbf{r}_l}{2\pi S_l} (V(\mathbf{r}_l) - U(\mathbf{r})) \right) \end{aligned} \quad (8)$$

и обозначено

$$S_l = |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}|, \quad \mathbf{r}_{j+1} = \mathbf{r}', \quad \mathbf{r}_0 = \mathbf{r}.$$

Соответствующая формула для j -го по возмущению порядка матрицы плотности Дирака, согласно (3) имеет вид

$$\begin{aligned} & \gamma_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \\ & = \frac{\tilde{k}(\mathbf{r}')}{2\pi^2} \theta(\tilde{k}(\mathbf{r}')^2) \int \dots \int_j j_1 \left(j_1(\tilde{k}(\mathbf{r}')) \sum_{l=1}^{j+1} S_l \right) S_{j+1}^{-1} \prod_{l=1}^j \left(\frac{d\mathbf{r}_l}{2\pi S_l} (V(\mathbf{r}_l) - U(\mathbf{r})) \right), \end{aligned} \quad (9)$$

j_1 — сферическая функция Бесселя первого порядка.

Сравнивая это выражение с формулами стандартной теории возмущений для γ [12], обнаруживаем два отличия. Во-первых, вместо постоянного фермиевского импульса k в (9) входит локальный $\tilde{k}(\mathbf{r}')$. Поэтому в работе [10] такой метод был назван частично-локальным приближением. Во-вторых, вместо $V(\mathbf{r}_l)$ мы имеем $V(\mathbf{r}_l) - U(\mathbf{r})$. Благодаря этим отличиям ряд «нормальной» теории возмущений оказывается перегруппированным так, что в нулевом порядке он дает не постоянную, а томас-фермиевскую плотность (причем соответствующую произвольному $U(\mathbf{r})$, не обязательно совпадающему с $V(\mathbf{r})$ потенциалом).

С точностью до членов первого порядка, используя (9) и опуская обязательный множитель — ступеньку $\theta(\tilde{k}^2)$, получаем

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}(\mathbf{r})^3}{\sigma\pi^2} - \frac{\tilde{k}(\mathbf{r})^2}{4\pi^3} \int \frac{j_1(2\tilde{k}(\mathbf{r})|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} (V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r})) d\mathbf{r}'. \quad (10)$$

В работе [11] для $U(\mathbf{r})$ предлагается формула

$$U(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}(\mathbf{r})}{2\pi} \int \frac{j_1(2\tilde{k}(\mathbf{r})|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (11)$$

использование которой обращает в нуль второй член выражения (10). Однако, оставаясь в рамках выбранного порядка точности, не обязательно строго следовать этому интегральному уравнению. Существенного упрощения можно добиться, заменяя в нем $\vec{k}(\mathbf{r})$ на его постоянное среднее значение.

Если учесть, что

$$V(\mathbf{r}) = V_{ps}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (12)$$

где $V_{ps}(\mathbf{r})$ — псевдопотенциал ионных остовов, V_{xc} — обменно-корреляционный потенциал в каком-либо из известных приближений (см., например, [13,14]), то формулы (6), (10), (11) составляют содержание ММТФ первого порядка и дают возможность по заданному $V_{ps}(\mathbf{r})$ самосогласованно найти электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$, выполняя соответствующую итерационную процедуру [11].

2. Исходные данные

Как показано в работах [15-17], низкотемпературная фаза (до 700° С) UFeAl кристаллизуется в гексагональной структуре (пространственная группа PGm) HoNiAl-типа с тремя формульными единицами на ячейку [4]. Эта структура изображена на рис. 1. Атомы U и Al занимают позиции $3g$ и $3f$ соответственно, а переходные металлы T(Fe, Ni) расположены в узлах $1b$ и $2c$, образуя базисные плоскости ($U - T$) и ($T - Al$) с различным локальным окружением. Данные по дифракции рентгеновских лучей [4] дают зависимости периодов решетки $UFe_{1-x}Ni_xAl$ от состава (рис. 2). Таким образом, налицо существенное отклонение от закона Вегарда: кривые состоят из двух линейных зависимостей, сменяющих друг друга при $x \approx 0.4$.

Эффект Мессбауэра может наблюдаться на ядрах ^{57}Fe , занимающих узлы T. Учитывая их статистические веса, следует ожидать, что интенсивности соответствующих сигналов будут относиться друг к другу как 1:2. Площадь под резонансными кривыми может быть использована для оценки вероятности заселения ^{57}Fe узлов обоих типов в нестехиометрических образцах $UFe_{1-x}Ni_xAl$.

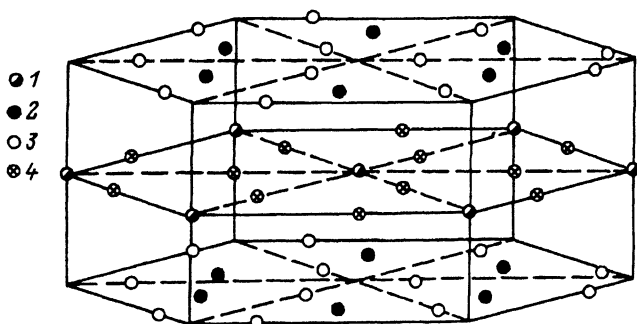


Рис. 1. Кристаллическая структура HoNiAl-типа.

1 — Fe(Ni), $1b$ $(0,0,1/2)$; 2 — $2c \pm (1/3, 2/3, 0)$; 3 — Al, $3f(y,0,0)$, $(0, y, 0)$, $(y, y, 0)$; 4 — U, $3g(x,0,1/2)$, $(0, x, 1/2)$, $(x, x, 1/2)$.

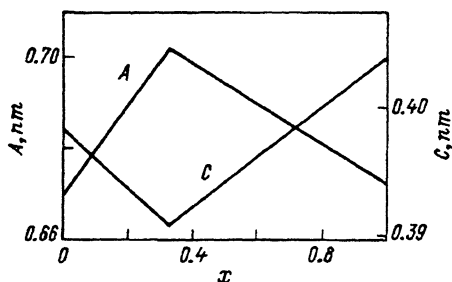


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемые зависимости периодов решетки $UFe_{1-x}Ni_xAl$ от состава x (схематически).

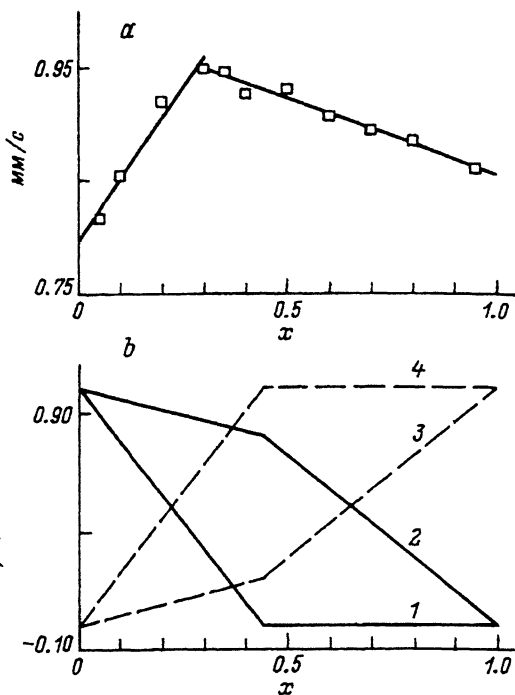


Рис. 3. Результаты мессбауэровских измерений $UFe_{1-x}Ni_xAl$.

a — зависимость скорости источника γ -квантов, при которой наблюдается резонанс наибольшей интенсивности (на ядрах ^{57}Fe в узлах 2с) от x при $T = 295$ К; b — зависимость заселенностей позиций симметрии от x . 1 — Fe(1b), 2 — Fe(2c), 3 — Ni(1b), 4 — Ni(2c).

Результаты мессбауэровских исследований приведены на рис. 3. Заметим, что излом в зависимости $QS(x)$ не обязательно должен быть следствием излома в соответствующих зависимостях периодов решетки, хотя последний должен отражаться на значениях квадрупольного расщепления. Причиной может быть изменение направления главной оси тензора ГЭП, отвечающей наибольшему собственному значению [18], при изменении x . Природа этих особенностей составляет предмет нашего теоретического рассмотрения.

Таким образом, за исключением значений непримитивных трансляций (смещений U и Al в элементарной ячейке), есть достаточный для неэмпирических расчетов набор кристаллографических данных по соединениям $UFe_{1-x}Ni_xAl$. Нестехиометричность, имеющая место при x , отличном от 0 и 1, как обычно, может быть описана методом виртуального кристалла: псевдопотенциал каждого узла решетки рассматривается как взвешенное среднее ионных псевдопотенциалов с весом, равным вероятности занятия узла.

Остается решить нетривиальный в случае U, Fe и Ni вопрос о выборе модельных псевдопотенциалов ионов. Он, безусловно, заслуживает отдельного рассмотрения, выходящего за рамки статьи. Однако, по-

сколько мы не ставим целью исследование особенностей спектров элементарных возбуждений, а стремимся рассчитать прежде всего распределение электронной плотности, следует использовать возможно более простые формы псевдопотенциалов и критерий воспроизведения электронной плотности свободных атомов. Как и в работе [18], для описания псевдопотенциалов металлических ионов мы выбрали хорошо известную форму [19]

$$V_{ps}^i(r) = -Z^i / \max(R^i, r), \quad (13)$$

содержащую два параметра — заряд остова Z^i и его радиус R^i . Это выражение следует считать чрезмерно упрощенным, если речь идет о спектральной задаче. Однако оно позволяет вполне адекватно выявить особенности распределения заряда, обусловленные относительными размерами и зарядами ионов. Для Fe, Ni и Al мы полагаем $Z^i = 3$, для U — $Z^i = 4$.²

Для нахождения параметров R^i использовалась следующая процедура. По данным [20] рассчитывались разности между структурными амплитудами нейтральных атомов Fe, Ni, Al, U и структурными амплитудами соответствующих им Z^i кратных ионов. Эти разности, очевидно, представляют собой табличные значения фурье-преобразования плотности подсистемы валентных электронов. Далее по формулам раздела 1 для потенциала (13) решалась задача о соответствующем нейтральном атоме и R^i находились из условия минимума квадратов отклонений от табличных значений. Так были получены $R^{Fe} = 2.0$, $R^{Ni} = 1.70$, $R^{Al} = 2.2$, $R^U = 2.8$. Выбором более сложных форм потенциала можно добиться и более точного соответствия с данными [20], однако наши попытки в этом направлении не изменяли качественно результаты, описанные далее.

3. Стехиометрическое соединение UFeAl. Особенности химической связи

Карты распределений валентного заряда в базисной плоскости (Т-М) и в параллельной ей плоскости (U-Т), полученные в результате самосогласованного расчета для $Y_{Al} = 0.30$, показаны на рис. 4. При изменении Y от 0.2 до 0.5 они сохраняют основные особенности, которые заключаются в следующем.

Распределение валентного заряда в плоскости U-Т характеризуется заметно большей однородностью (амплитуда изменений электронной плотности порядка 30% среднего значения), чем в плоскости Т-М (амплитуда порядка 70%); химическая связь здесь носит явно металлический характер. Парные (ковалентные) взаимодействия совершенно

² Значение Z связано с валентностью иона или (качественно) с числом электронов, которым предоставлена возможность участия в химической связи. В этом смысле предпочтительно использовать возможно большие Z , например $Z = 6$ для U (хотя при этом потенциал становится более глубоким, а Фурье-разложения становятся медленнее сходящимися). Однако проделанные расчеты показывают, что тогда два дополнительных электрона локализируются практически сферически-симметрично вокруг остова U, очень слабо меняя значения ГЭП в узлах Fe. Это подтверждает правильность приведенных значений.

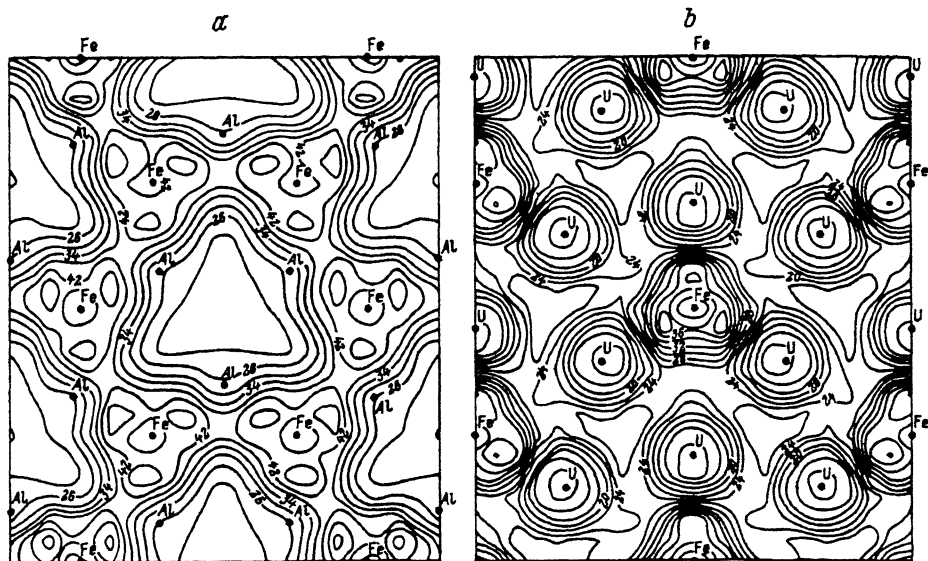


Рис. 4. Валентная ЭП в электронах на ячейку в плоскостях Al-T (a) и U-T (b) для UFeAl.

отсутствуют. В базисной плоскости максимумы электронной плотности расположены в направлениях между ближайшими соседями $T - M$. Таким образом, имеются заметные заряды на связях, свидетельствующие о существенной гомеоплярной компоненте. Эти различия в характере связи ионов Fe в неэквивалентных позициях, как мы увидим в разделе 4, будут иметь следствием экспериментально наблюдаемый нестохастический характер замещения.

По известному распределению валентного заряда можно рассчитывать соответствующий ему ГЭП

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum \rho_{\mathbf{G}} \mathbf{G}_i \mathbf{G}_j / G^2 \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (14)$$

Компонента, связанная с полем остовов (решеточная), в узлах решетки находится по методу Эвальда [21]. Значения полученных диагонализацией девиаторной части суммарного тензора $V_{ij}(\mathbf{r})$ наибольших по модулю собственных значений V_{zz} в зависимости от Y_{Al} показаны на рис. 5. Величина квадрупольного расщепления линий ЯГР пропорциональна им [22]

$$\Delta E = \sqrt{(1 + \eta^2/3)} Q(1 - \gamma_{\infty}) V_{zz} / 2. \quad (15)$$

Здесь Q — квадрупольный момент ядра, γ_{∞} — константа антиэкранирования Штернхаймера, η — коэффициент асимметрии. Так как значение $Q(1 - \gamma_{\infty})$ неизвестно с достаточной точностью, то мы акцентируем внимание на относительных показателях.

Согласно экспериментальным наблюдениям [22], квадрупольное расщепление, связанное с позицией Fe(2c), примерно вдвое превосходит расщепление, связанное с узлом 1b. Из рис. 5 видно, что это имеет место при $Y_{Al} \approx 0.3$ и ≈ 0.4 , в то время как при $Y_{Al} < 0.25$ отношение

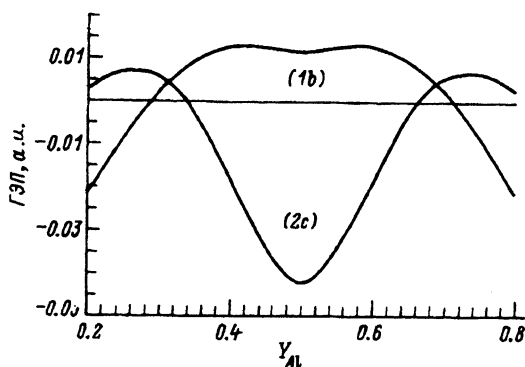


Рис. 5. Зависимость ГЭП в узлах Т от положения иона Al (без учета поправки Штернхаймера).

расщеплений противоположно экспериментальному. По этой причине далее мы обратим особое внимание на приведенные выше два значения Y_{Al} .

4. Твердые растворы $UFe_{1-x}Ni_xAl$

Анализ площадей под резонансными кривыми эффекта Мессбауэра на $UFe_{1-x}Ni_xAl$ (рис. 3) показывает, что замещение ионов Fe ионами Ni по мере роста x происходит в довольно строгой последовательности: сначала Ni заселяет преимущественно узлы 1c, затем — узлы 2b. Это вполне совместимо с результатами предыдущего раздела при условии, что наиболее энергетически выгодной оказывается размещению Ni в позиции 1b.

Полученные таким образом вероятности заселения узлов можно использовать в теоретических расчетах ГЭП в зависимости от x . Соответствующие результаты показаны на рис. 6. Видно, что при постоянных $Y_{Al} = 0.30$ и 0.4 данные ЯГР для стехиометрических соединений можно считать согласующимися с экспериментом.³ Однако зависимость квадрупольного расщепления от состава передается теорией неверно. Так, с ростом x от 0 до ≈ 0.3 вопреки эксперименту абсолютная величина большего из расщеплений падает.

Причину этого можно видеть в неучете возможных изменений непримитивных трансляций U и в первую очередь Y_{Al} с изменением x .

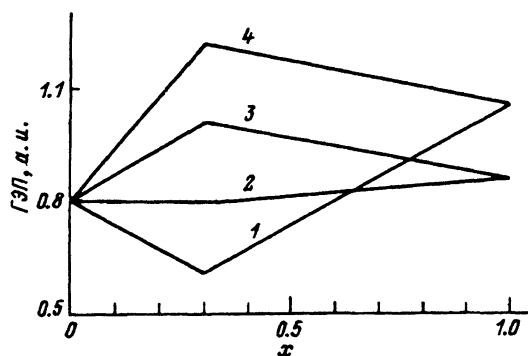


Рис. 6. Схематическое изображение зависимости ГЭП на узле 2c от состава $UFe_{1-x}Ni_xAl$ при условии, что 1) $Y_{Al} = 0.40$ и 2) 0.30 ; 3) Y_{Al} изменяется линейно от 0.30 до 0.27 при изменении x от 0 до $1/3$ и затем линейно от 0.27 до 0.30 при изменении x от $1/3$ до 1; 4) то же, что и 3, но Y_{Al} изменяется от 0.40 до 0.44 и затем обратно до 0.40.

³ Напомним, что сравниваются относительные величины.

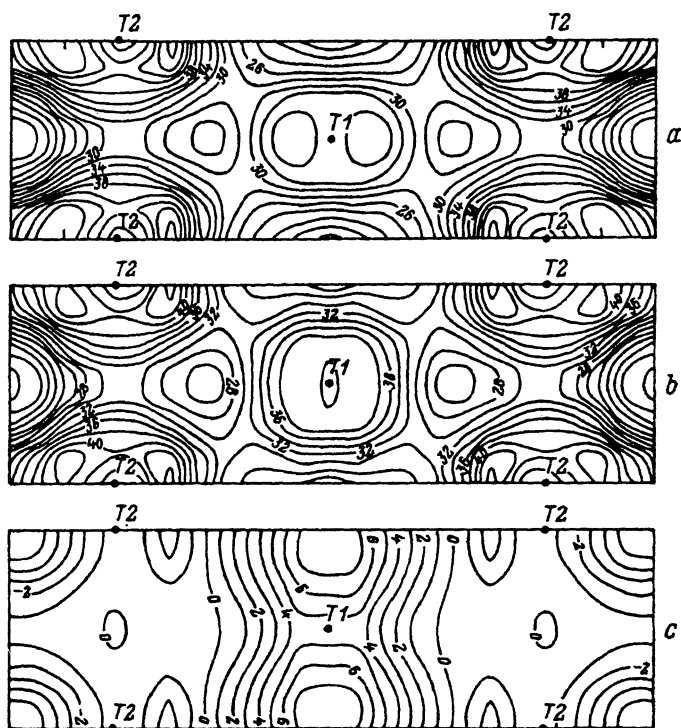


Рис. 7. Валентная электронная плотность в электронах на ячейку в плоскости, содержащей узлы $1b$ и $2c$, $UFeAl$ (а).
 b — то же, но в позиции $1b$ находится Ni , $UFe_{2/3}Ni_{1/3}Al$; c — разность между a и b (деформационная электронная плотность.)

Простое предположение о том, что изменения Y_{Al} следуют зависимостям параметров решетки от x (линейно от 0.3 до 0.27 при изменении x от 0 до $1/3$ и обратно от 0.27 до 0.3 при x , растущем от $1/3$ до 1), ведет к качественному согласию с экспериментом.

Теория дает возможность понять и причины отклонений от закона Вегарда. Действительно, модельный потенциал Ni можно рассматривать как более глубокий, чем потенциал Fe , что отвечает большей электроотрицательности. Поэтому появление Ni в узле $1b$ должно приводить не только к некоторому увеличению электронной плотности на нем, но и к переносу части электронного заряда из базисной плоскости. Это качественное соображение иллюстрирует рис. 7. Направление смещения с очевидностью говорит о появлении дополнительных сил притяжения между слоями, что дает нам возможность объяснить уменьшение постоянной c при изменении x от 0 до примерно $1/3$. При больших x те же причины (появление более электроотрицательного Ni в узлах $2c$) связывают заряд в базисной плоскости $Al-T$, уменьшая перенос заряда в плоскость $U-T$, что сопровождается ростом постоянной c .

Таким образом, сопоставляя наши теоретические результаты с данными мессбауэровских экспериментов, можно дать достаточно простое объяснение некоторым специфическим свойствам $UFe_{1-x}Ni_xAl$, осно-

важное на представлениях о характере химической связи в этом соединении, и сформулировать следующие выводы.

1. Распределение валентной электронной плотности в базисной плоскости Al-T существенно неоднородно и характеризуется заметной ковалентной компонентой с максимумами, характерными для зарядов на связях. В плоскости U-T электронная плотность сравнительно однородна и можно говорить о металлическом характере связи.

2. Различия в распределении электронной плотности обуславливают характер замещения кристаллографических позиций в нестехиометрических сплавах $UFe_{1-x}Ni_xAl$. Несколько упрощая, можно сказать, что ионы Ni заселяют позиции 1b до тех пор, пока эти позиции свободны от них ($x < 1/3$).

3. Замещение иона Fe на Ni в позиции 1b ведет к поляризации электронного облака, состоящей в смещении электронного заряда из базисной плоскости по направлению к плоскости U-T. Этот перенос сопровождается усилением притяжения между слоями и, следовательно, уменьшением постоянной C . Появление Ni в узлах 2c локализует часть поляризационного заряда в базисной плоскости Al-T, что сопровождается ослаблением межплоскостной связи. При этом уменьшение постоянной C сменяется ростом.

4. Адекватное описание изменения ГЭП на ядрах ^{57}Fe в зависимости от состава может быть получено в предположении о небольшом изменении положения иона Al с изменением x . Именно этим смещениям и особенностям замещения позиций 1b и 2c (а не излому в зависимости постоянных решетки от состава) в первую очередь обязано экспериментально наблюдаемое поведение квадрупольных расщеплений линий ЯГР.

Мы считаем весьма интересной задачей более совершенное теоретическое исследование химической связи в этом соединении, учитывающее как релятивистские эффекты, так и особенности магнитного упорядочения.

Результаты работы вполне обосновывают постановку эксперимента (нейтронографического, например), имеющего целью детальное изучение параметров ячейки $UFe_{1-x}Ni_xAl$ в зависимости от состава. При этом описанный характер зависимости от x смещения ионов Al можно рассматривать как предсказание.

Список литературы

- [1] Johansson B., Eriksson O., Nordstrom L., Severin L., Brooks M.S.S. // *Physica B*. 1991. V. 172. P. 101-110.
- [2] Tsirel'son V.G., Reznik I.M., Ozerov R.P., // *Gryst. Rev.* 1992. V. 3. P. 11-81.
- [3] Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev. B*. 1964. V. 136. P. 864-881.
- [4] Troch R., Tran V.H., Vagizov F.G., Drulis H. // *J. Alloys Comp.* (in press).
- [5] Scriver H.L. // *The LMTO-Method: Muffin-tin orbitals and electronic structure*. Springer Series in Solid State Science. 1983. V. 41. P. 1-370.
- [6] Kohn W., Sham L.J. // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140. P. 1133-1137.
- [7] Johansson B., Eriksson O., Nordstrom L., Brooks M.S.S. Scriver H.L. // *Physica B*. 1986. V. 144. P. 32-28. *Phys. Scr.* 1986. V. T13. P. 65-71.
- [8] Harrison W. *Pseudopotentials in the theory of metals*. New York, 1966. 375 p.
- [9] Baldereschi A., Maske K., Milchev A., Pickenhain A. // *Phys. Stat. Sol. (B)*. 1981. V. 108. P. 511-518.
- [10] Резник И.М. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 11. С. 3496-3499.
- [11] Резник И.М. *Электронная плотность в теории основного состояния кристаллов*. Киев: Наукова думка, 1992. 175 с.

- [12] Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969. 497 с.
- [13] Ceperley D.M., Alder B.J., // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 7. P. 566-569.
- [14] Lam D.J., Darby J.B., Downey J.W. jr., Norton J.L. // J.Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 22-32.
- [15] Kolmanovich V.Iu., Reznik I.M. // Solid State Comm. 1984. V.50. P. 121-123. Раза-ренова Л.К., Резник И.М. // ФТП. 1986. Т. 20. № 5. С. 947-949.
- [16] Kimbal C.W., Hannon R.H., Hummel C.M., Dwight A.E., Shenoy G.K. // Rare Earth and Actinides. Institute of Physic. London, 1971. P. 105.
- [17] Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.H., Downey J.W., jr., Knot H. // J. Trans. Metal. Soc. 1968. V. 242. P. 2075.
- [18] Бабенко В.В., Бутько В.Г., Гусев А.А., Резник И.М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 22-25. Т. 2. № 3. С. 14-18.
- [19] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973. 552 с.
- [20] Don T. Cromer, Waber J.T. // International tables for X-Ray crystallography. 1974. V. 4. P. 71-103.
- [21] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1964. 420 с.
- [22] Goldanskii V.L., Herber R.H. // Chemical applications of Mössbauer Spectroscopy. New York-London: Academic press, 1968. 320 p.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
4 августа 1993 г.