

УДК 538.915:546.791:537.531

©1994

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ УРАНА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А.В.Тюнис, В.А.Шабуров, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов

Экспериментально изучена зависимость химических смещений рентгеновских $L_{\alpha 1}$ -, $L_{\beta 2}$ - и $L_{\gamma 1}$ -линий урана (репер UF_3) для ряда его интерметаллических соединений от расстояния между ближайшими атомами урана (r_{U-U}). Обнаружена линейная зависимость смещений всех трех исследованных линий от r_{U-U} для соединений с $r_{U-U} \leq 3.4 \text{ \AA}$, в то время как для соединений с $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$ регулярная зависимость не наблюдается. Предполагается, что при малых расстояниях $U-U$ $5f$ -электрон делокализован и находится в гибридизованном состоянии с $6d$ -, $7s$ - или $7p$ -электронами, в то время как в соединениях с $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$ он может приобретать локализованный характер, что согласуется с правилом Хилла и современными представлениями о природе $5f$ -электрона.

Проблема $5f$ -электронов — основная в исследовании электронной структуры актинидных элементов и их соединений. Как и в случае редкоземельных элементов, наличие незаполненной f -оболочки в актинидах приводит к возникновению ряда уникальных физических свойств их соединений (эффект промежуточной валентности (ПВ), Кондорешетки, тяжелофермионные системы). Вместе с тем имеется и существенное различие между $4f$ - и $5f$ -элементами, обусловленное прежде всего значительно меньшей степенью локализации $5f$ -электронов по сравнению с $4f$ -электронами. Поэтому $5f$ -электрон играет особую роль (в отличие от $4f$ -электрона) в химической связи и формировании зонной структуры, занимая промежуточное место между зонными s -, p - и d -электронами и локализованными $4f$ -электронами. Подтверждением этого являются разнообразие и сложность кристаллических структур актинидных металлов, а также существенно более широкий, чем у редкоземельных элементов, спектр валентных форм легких актинидов (до Am).

На формирование зонной структуры соединений актинидов существенное влияние оказывает расстояние между ближайшими актинидными атомами. В различных соединениях расстояние между ближайшими атомами урана (r_{U-U}) изменяется в диапазоне от ≈ 2.9 до $\approx 5.3 \text{ \AA}$ [1]. С другой стороны, $5f$ -электронная плотность в районе $r_{U-U}^{\min}/2 \approx 1.45 \text{ \AA}$ составляет заметную величину (≈ 0.07 от максимальной) (см., например, [2]). Такие свойства радиальной части волновой функции $5f$ -электрона позволяют предполагать возможность непосредственного участия $5f$ -электрона в образовании химической связи и

приобретении им зонного характера при достаточно малых расстояниях между атомами урана.

Влияние размерного фактора сказывается и на макроскопических свойствах актинидных соединений. Так, в 1970 г. Хилл [1] обнаружил корреляцию между возникновением магнитного упорядочения в соединениях актинидных элементов с немагнитными партнерами и расстоянием $\text{An}-\text{An}$. Например, для соединений урана магнитное упорядочение возникает лишь в тех соединениях, у которых расстояние $\text{U}-\text{U}$ превышает 3.4 \AA [1,3].

В данной работе методом смещения рентгеновских линий исследована электронная структура урана в металлическом уране и ряде его интерметаллических соединений. Выбор соединений обусловливался возможно более широким диапазоном расстояний $r_{\text{U}-\text{U}}$.

1. Эксперимент

Измерение смещений рентгеновских линий L -серии урана проводилось на фокусирующем спектрометре по Кошуа, параметры которого описаны в [4]. Методика измерений подробно описана в [5].

Образцы интерметаллических соединений урана приготавливались в дуговой печи в атмосфере аргона. Качество образцов проверялось рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-2М.

Анализ показал, что присутствие посторонних фаз во всех образцах не превышало 5%, а структурные данные (тип решетки и ее параметры) соответствовали литературным [6].

Образцы представляли собой таблетки диаметром 15 мм, спрессованные из смеси исследуемого вещества, представляющего собой мелкодисперсный порошок в количестве 20–30 мг по U , и наполнителя (100–150 мг полиэтиленового порошка). В качестве репера использовался UF_3 , в котором уран имеет известную электронную конфигурацию $\text{U}^{3+}([\text{Rn}]5f^3)$ [7].

Измерения проводились на трех интенсивных линиях L -серии урана: $L_{\alpha 1}$ -переход $2p_{3/2}-3d_{5/2}$, $L_{\beta 2}$ -переход $2p_{3/2}-4d_{5/2}$ и $L_{\gamma 1}$ -переход $2p_{1/2}-4d_{3/2}$ (более интенсивная линия $L_{\beta 1}$ не может быть использована, так как ее энергия в пределах естественной ширины совпадает с L_{III} -краем поглощения урана, что может приводить к ложным смещениям этой линии). Флуоресцентное излучение возбуждалось сплошным спектром, источником которого служила рентгеновская трубка 1БПВ15-100 с вольфрамовым антикатодом (напряжение анода 80 кВ, ток 12 мА).

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 и в табл. 1 представлены смещения трех рентгеновских линий урана в интерметаллических соединениях (репер UF_3) в зависимости от расстояния $\text{U}-\text{U}$. Наблюдаются два любопытных факта.

1) Зависимость явно разделена на две области: в левой — смещения всех трех линий практически с одинаковым наклоном линейно возрастают с ростом $r_{\text{U}-\text{U}}$; в правой — линейная зависимость исчезает и смещения приобретают нерегулярный характер.

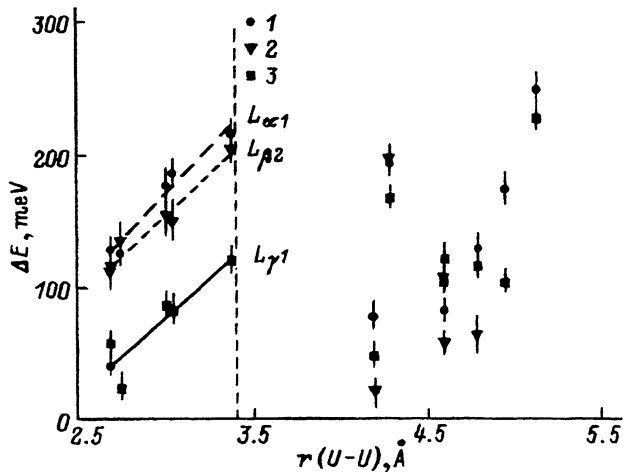


Рис. 1. Зависимость смещений рентгеновских $L_{\alpha 1}$ -, $L_{\beta 2}$ - и $L_{\gamma 1}$ -линий урана (соответственно 1, 2 и 3) в его интерметаллических соединениях (репер UF_3) от расстояния U-U.

Таблица 1

Экспериментальные смещения рентгеновских линий урана и размерные характеристики исследованных соединений

№ п/п	Соединение	r_{U-U} , Å	r_{U-M} , Å	R	$\Delta E(UF_3 - UM_x)$, meV		
					$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\gamma 1}$
1	U_6Fe	2.69	2.78	-	128 ± 7	111 ± 12	40 ± 9
2	U_6Co	2.69	2.78	-	128 ± 7	114 ± 12	58 ± 10
3	$UMet$	2.75	2.75	-	125 ± 8	134 ± 14	23 ± 8
4	UCo_2	3.01	2.89	-	176 ± 9	153 ± 15	86 ± 8
5	UFe_2	3.05	2.91	-	186 ± 9	149 ± 15	82 ± 9
6	UAl_2	3.38	3.23	-	216 ± 7	204 ± 11	120 ± 8
7	UGe_3	4.20	2.97	1.01	78 ± 6	20 ± 11	48 ± 9
8	UAl_3	4.29	3.03	1.01	195 ± 10	198 ± 14	167 ± 7
9	UIn_3	4.60	3.25	1.01	-	108 ± 8	105 ± 10
10	USn_3	4.61	3.26	1.02	84 ± 7	58 ± 8	123 ± 10
11	UNi_5	4.80	2.82	1.00	120 ± 12	109 ± 9	117 ± 8
12	UCu_5	4.95	2.91	1.03	75 ± 12	51 ± 9	104 ± 8
13	UBe_{13}	5.13	2.15	0.80	251 ± 7	249 ± 11	230 ± 10

2) Граница между этими областями находится в районе $r_{U-U} \approx 3.4 \text{ \AA}$, т.е. имеет величину, соответствующую правилу Хилла.

Рассмотрим отдельно поведение химических смещений для области $r_{U-U} \leq 3.4 \text{ \AA}$ (область 1) и для области $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$ (область 2). Как уже отмечалось, в области 1 наблюдается линейная зависимость смещения ΔE от r_{U-U} для всех трех линий. Для определения характера перестройки электронных оболочек урана по мере увеличения расстояния r_{U-U} рассмотрим смещения линий урана между UAl_2 и U_6Fe ,

т. е. веществами, имеющими максимальное и минимальное расстояние r_{U-U} в области 1: $\Delta E_{L\alpha_1} = (-88 \pm 8) \text{ meV}$; $\Delta E_{L\beta_1} = (-93 \pm 12) \text{ meV}$; $\Delta E_{L\gamma_1} = (-80 \pm 8) \text{ meV}$.

В интерметаллических соединениях с хорошим приближением можно считать, что заряд урана $q \cong 0$, а следовательно, при переходе от одного интерметаллического соединения к другому $\sum q^{n_i} = 0$, т. е. перестройка электронной оболочки урана будет осуществляться за счет переходов $5f \Rightarrow 6d$, $7s$, $7p$ и (или) между $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -состояниями. В табл. 2 представлены рассчитанные методом Дирака-Фока [8] смещения трех линий урана при такого рода переходах и их отношения

$$\kappa_1 = \Delta E_{L\beta_2} / \Delta E_{L\alpha_1} \quad \text{и} \quad \kappa_2 = \Delta E_{L\gamma_1} / \Delta E_{L\alpha_1}.$$

Из экспериментальных значений смещений получим

$$\kappa_1^{\text{exp}} = 1.06 \pm 0.15 \quad \text{и} \quad \kappa_2^{\text{exp}} = 0.91 \pm 0.13.$$

Заметим, что такое соотношение смещений этих линий соблюдается для всех соединений из области 1, так как (рис. 1) прямые, отображающие зависимость ΔE_{L_i} от r_{U-U} , в пределах экспериментальных ошибок параллельны друг другу.

Сравнивая экспериментальные величины κ_1 и κ_2 с теоретическими и учитывая отрицательный знак смещений ΔE на всех трех линиях (см. табл. 2), можно сделать однозначный вывод о том, что по мере увеличения расстояния r_{U-U} происходит частичный переход $5f$ -электрона в $6d$ -, $7s$ - или $7p$ -состояния. Из наших данных определить конкретное конечное состояние $5f$ -электрона невозможно.

На первый взгляд мы имеем парадоксальную ситуацию: с ростом расстояния между атомами урана заселенность $5f$ -оболочки урана уменьшается, т. е. мы наблюдаем картину, обратную характерной для $4f$ -электронов, например происходящей в $\text{Ce}_\gamma \rightarrow \text{Ce}_\alpha$ -переходе, при котором заселенность $4f$ -оболочки Ce уменьшается с сокращением расстояния между атомами Ce [9]. Этот парадокс, однако, легко объясняется, если предположить, что в этой области $5f$ -электрон является делокализованным и находится в гибридованном состоянии с s -, p - или d -электронами. Тогда по мере увеличения расстояния U-U из-за относительно малой радиальной протяженности $5f$ -электронной плотности доля $5f$ -электрона в этом состоянии будет уменьшаться, т. е.

Таблица 2

Смещения рентгеновских линий L -серии урана при изменении его электронной структуры, вычисленные методом Дирака-Фока [8]

Переход	Начальная конфигурация	Конечная конфигурация	$\Delta E, \text{ meV}$			κ_1	κ_2
			$L\alpha_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$		
$5f \Rightarrow 6d$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^2 6d^2 7s^2$	-373	-329	-381	0.88	1.02
$5f \Rightarrow 7s$	$5f^3 6d^2 7s^1$	$5f^2 6d^2 7s^2$	-343	-297	-340	0.87	0.99
$5f \Rightarrow 7p$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2 7p^1$	-350	-294	-332	0.84	0.95
$6d \Rightarrow 7p$	$5f^2 6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2 7p^1$	+23	+35	+59	1.52	2.57
$7s \Rightarrow 6d$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^2 7s^1$	-34	-46	-61	1.35	1.79

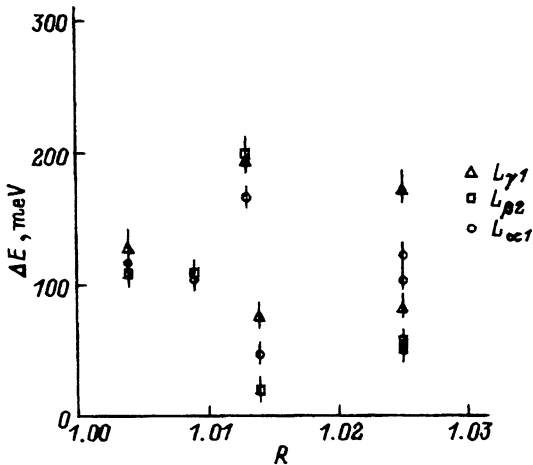


Рис. 2. Зависимость смещений $L_{\alpha 1}$ -, $L_{\beta 2}$ - и $L_{\gamma 1}$ -линий урана в его интерметаллических соединениях с $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$ (репер UF_3) от размерного параметра $R \equiv r_{U-M}/r_U + r_M$.

энергетически выгоден будет его переход в $6d$ -, $7s$ - или $7p$ -состояния, обладающие более протяженной волновой функцией, что мы и наблюдаем на опыте.

Рассмотрим теперь область 2, где $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$. Как уже отмечалось выше, в этой области регулярная зависимость смещений от расстояния $U-U$ не наблюдается. Выясним, влияет ли на электронную структуру урана в этой области расстояние между атомом урана и его ближайшим партнером по соединению. Для этого в качестве размерного параметра для соединений с $r_{U-U} > 3.4 \text{ \AA}$ возьмем величину $R = r_{U-M}/(r_U + r_M)$, где r_U и r_M — металлические радиусы урана и его партнера по соединению соответственно [10], а r_{U-M} — расстояние между атомом урана и его ближайшим партнером по соединению. Зависимость смещений $L_{\alpha 1}$ -, $L_{\beta 2}$ - и $L_{\gamma 1}$ -линий U от параметра R изображена на рис. 2.

Из этого рисунка видно, что регулярная зависимость от размерного фактора для этих соединений по-прежнему не наблюдается. Таким образом, можно заключить, что в области 2 ни размерный фактор r_{U-U} , ни $R \equiv r_{U-M}/r_U + r_M$ не оказывают существенного влияния на формирование электронной структуры урана.

В этой области кроме исчезновения регулярной зависимости смещений от размерного фактора пропадает и характерное для области 1 соотношение смещений для трех исследуемых линий (относительно UF_3): $\Delta E_{L_{\alpha 1}} \gtrsim \Delta E_{L_{\beta 2}} > \Delta E_{L_{\gamma 1}}$ (исключение составляют лишь UAl_3 и UBe_{13}). Такое поведение смещений показывает, что для большинства соединений из области 2 гибридизация $5f$ -электрона с $6d$ -, $7s$ - или $7p$ -электронами не является характерной, и можно предположить, что $5f$ -электрон приобретает, по-видимому, локализованный характер, становясь подобным $4f$ -электрону редкоземельного элемента. Этот вывод согласуется с правилом Хилла, так как лишь в этом случае возможно появление локализованного магнитного момента на атоме урана.

Обратим внимание еще на одну особенность, характерную для соединений из области 2. В эту область попадают соединения, обладающие особыми физическими свойствами (тяжелофермионные системы, системы с ПВ и др. (см., например, [11])). Многие из них обладают аномально высоким коэффициентом электронной теплоемкости ($\gamma > 200 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$). В этой области расположены и твердые растворы, в которых при изменении их состава обнаружены фазовые переходы $\text{UNi}_5\text{-UCu}_5$ [12]; $\text{UIn}_3\text{-USn}_3$ [13]. В [14] показано, что фазовый переход в $\text{UNi}_5\text{-UCu}_5$ связан с изменением заселенности $5f$ -оболочки урана и возникновением состояния ПВ. Заметим, что наличие состояния ПВ в ряде соединений с $r_{\text{U-U}} > 3.4 \text{ \AA}$ не противоречит выводу о локализованном характере $5f$ -электрона урана в этой области, так как состояние ПВ, как и в редкоземельных соединениях, возникает за счет резонанса между состояниями f^n и $f^{n-1} + e$, где e — электрон проводимости. Проявление таких свойств у интерметаллических соединений с $r_{\text{U-U}} > 3.4 \text{ \AA}$, с одной стороны, демонстрирует нестабильность $5f$ -оболочки урана в этих соединениях, а с другой — свидетельствует о существенном влиянии химического (а не размерного) фактора на формирование электронной структуры урана в этих соединениях.

Таким образом, на микроскопическом уровне показана двойственная природа $5f$ -электрона урана: в соединениях, у которых расстояние U-U меньше 3.4 \AA , он имеет делокализованный (зонный) характер, а при расстояниях U-U , превышающих 3.4 \AA , может приобретать локализованный характер. Это согласуется с правилом Хилла и современными представлениями о природе $5f$ -электрона.

В заключение авторы выражают благодарность О.И. Сумбаеву за постоянный интерес к работе и полезные замечания, Б.В. Григорьеву, Е.Г. Андрееву и С.Н. Никулину за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддерживаемого Фондом фундаментальных исследований Российской академии наук.

Список литературы

- [1] Hill N.H. // Plutonium 1970 and other Actinides / Ed. W.N. Minder. Metal Soc. AIME. N.Y., 1970. P. 2-13.
- [2] Hasegawa A., Yamagami H. // Prog. Theor. Phys. Suppl. 1992. N 108. P. 27-54.
- [3] Hill N.H. // Nucl. Metallurgy. 1970. V. 17. P. 2-19.
- [4] Тюнис А.В., Самсонов В.М., Сумбаев О.И. Препринт ЛИЯФ-151. Л., 1975. 16 с.
- [5] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 281-306.
- [6] Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures. N.Y.: Dover Publ. Inc., 1963. 263 p.
- [7] Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д., Судариков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б. Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961. 348 с.
- [8] Банд И.М., Фомичев В.И. Препринт ЛИЯФ-498. Л., 1979. 27 с.
- [9] Шабуров В.А., Банд И.М., Грушко А.И., Мезенцева Т.Б., Петрович Е.В., Совестнов А.Е., Смирнов Ю.П., Сумбаев О.И., Тржасковская М.Б., Маркова И.А. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 3 (9). С. 1157-1173.
- [10] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1. 419 с.
- [11] Stewart G.R. // Rev. Mod. Phys. 1984. V. 56. N 4. P. 755-787.

- [12] Van Daal H.J., Buschow K.H.J., van Aken P.B., van Maaren M.H. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 23. P. 1457-1460.
- [13] Zhou L.W., Lin C.L., Crow J.E., Bloom S., Guertin R.P., Foner S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 1. P. 483-486.
- [14] Тюнис А.В., Терехов Г.И., Шабуров В.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 2175-2177.

Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова РАН
Гатчина

Поступило в Редакцию
6 декабря 1993 г.
В окончательной редакции
23 ноября 1994 г.