

# АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛАНТАНЕ И УРАНЕ

Блантер М.С.<sup>1</sup>, Глазков В.П.<sup>2</sup>, Соменков В.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московская государственная академия приборостроения и информатики,  
Стромынка 20, Москва, Россия

<sup>2</sup>РНЦ «Курчатовский институт», пл.Курчатова 1, Москва, Россия

## Введение

Одним из факторов, влияющих на стабильность полиморфных модификаций, может быть уровень тепловых атомных колебаний. Совершенно очевидно, что увеличение уровня таких колебаний должно уменьшать стабильность кристаллической фазы. Существенную роль играет также анизотропия этих колебаний, в значительной мере определяющая механизм превращения.

В настоящей работе анизотропия тепловых колебаний  $\alpha$ -La с двойной ГПУ кристаллической решеткой и  $\alpha$ -U с орторомбической решеткой была исследована на поликристаллических образцах методом дифракции нейтронов и определения анизотропного фактора Дебая-Валлера, получаемого путем обработки соответствующих рефлексов. Измерения проводили на дифрактометре “ДИСК”, установленном на исследовательском реакторе ИР-8 РНЦ “Курчатовский институт”, при мощности реактора 3 МВт в вакуумной печи в интервале температур 293 – 903 К. Обработку дифрактограмм проводили методом Ритвельда с помощью программы “Fullprof” в анизотропном приближении.

## Лантан

При комнатной температуре анизотропия колебаний ДГПУ фазы (рис.1) незначительна ( $\langle u_{11}^2 \rangle \approx \langle u_{33}^2 \rangle$ , где  $\langle u_{11}^2 \rangle$  и  $\langle u_{33}^2 \rangle$  среднеквадратичные атомные смещения вдоль осей a и b в плоскости базиса и вдоль гексагональной оси c соответственно), но резко усиливается с повышением температуры. При приближении к границе существования ДГПУ модификации  $\langle u_{11}^2 \rangle$  становится намного больше  $\langle u_{33}^2 \rangle$  (в 1,35 раза). Для устойчивости кристаллической решетки имеет значение не абсолютная величина, а относительное смещение  $f_i^2 = \langle u_{ii}^2 \rangle / a_i^2$ , т.е. смещение по отношению к периоду решетки  $a_i$  в данном направлении [1]. Вдоль осей a и b относительная величина смещений  $f$  растет с температурой существенно быстрее, чем вдоль оси c (рис.1). Значительное увеличение  $f$  может сделать неустойчивой кристаллическую решетку  $\alpha$ -La. При 523К значение  $f$  (=5%) уже приближается к величине предела Линдемана для многих металлов [1] и дальнейший ускоренный рост  $f$  должен был бы привести к плавлению ДГПУ модификации. Переход к изотропной ( $\langle u_{11}^2 \rangle = \langle u_{22}^2 \rangle = \langle u_{33}^2 \rangle$ ) кубической модификации приводит, благодаря перераспределению тепловых атомных смещений по кристаллографическим осям при сохранении прежнего уровня среднеквадратичных пространственных смещений  $\langle u^2 \rangle$ , к уменьшению максимального значения  $f$  (с 5% до 3,5%). При этом в ГЦК фазе величина  $f$  растет с температурой медленнее, чем  $f_{11}$  в ДГПУ фазе, и предельное значение  $f$  (предел Линдемана) достигается при более высоких температурах. Таким образом, в La переход к более изотропной модификации ослабляет температурную зависимость тепловых атомных смещений, предотвращает плавление низкотемпературной модификации при относительно низких температурах и расширяет температурную область существования кристаллического состояния.

Анизотропия тепловых атомных колебаний гексагональной фазы сопровождается сильной анизотропией термического расширения. В основном расширение идет за счет удлинения по оси с, для которой наблюдается меньшая величина амплитуды тепловых колебаний и ее более слабое нарастание с температурой.

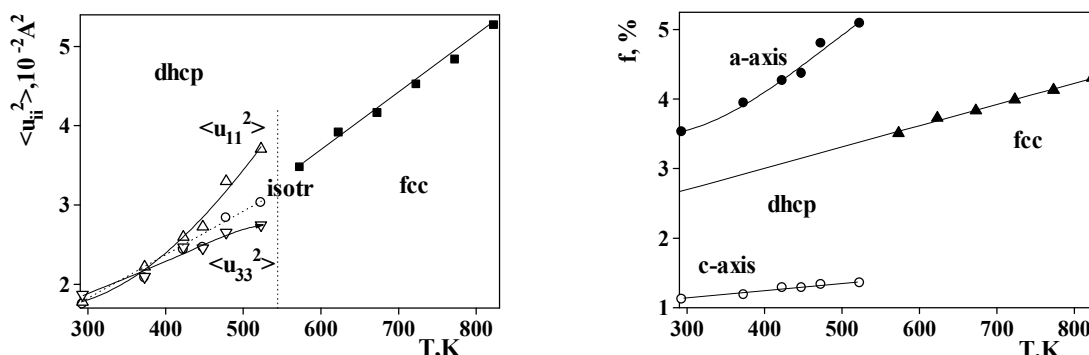


Рис. 1. Температурная зависимость величины тепловых атомных смещений  $\langle u_{ii}^2 \rangle$  (лев.) и относительных атомных смещений  $f$  (прав.) двух модификаций La.

### Уран

Орторомбическая решетка  $\alpha$ -U имеет 4 атома в элементарной ячейке [2]. В ней параметр  $a$  вдвое меньше параметров  $b$  и  $c$ . Решетка параметрическая, с одним параметром  $u$  вдоль оси  $b$ .

Величины средних тепловых атомных смещений по различным осям кристалла оказывают сильную анизотропию (рис. 2). Наибольшее относительное значение  $\langle u_{ii}^2 \rangle / a_i^2$  наблюдается вдоль оси  $a$  и направления  $r$ , где атомы наиболее близки. Меньше получились значения вдоль осей  $b$  и  $c$ . Очень существенно отличается и их температурная зависимость - она слабее для оси  $b$ , чем для осей  $a$  и  $c$  и направления  $r$ .

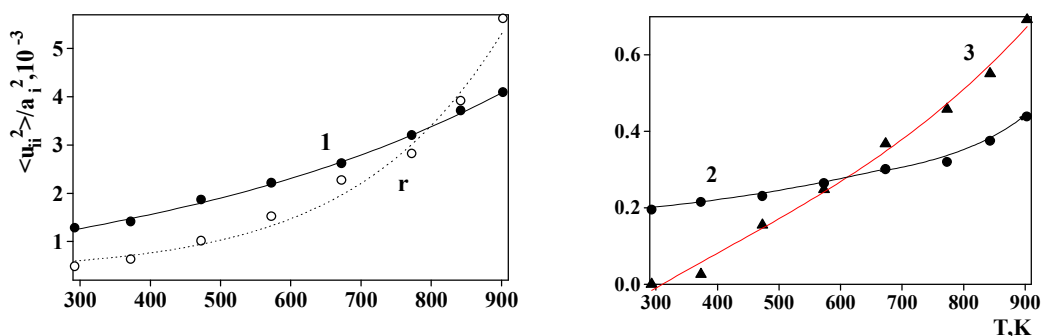


Рис.2. Температурная зависимость тепловых атомных смещений  $\alpha$ -U вдоль трех осей с параметрами решетки  $a$  (1),  $b$  (2) и  $c$  (3) и в направлении, соединяющем ближайших соседей ( $r$ ).

Сильная анизотропия тепловых колебаний в решетке  $\alpha$ -U сопровождается, как это было и в  $\alpha$ -La, сильной анизотропией термического расширения: увеличение периодов решетки  $a$  и  $c$  (средние коэффициенты линейного термического расширения в интервале температур 293 – 903 К составляют  $34$  и  $32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно), тогда как период  $b$

немного уменьшается (средний коэффициент линейного термического расширения составляет  $-11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). При этом происходит увеличение позиционного параметра  $u$  от 0,1030 до 0,1126, что приводит к существенному изменению расстояний между атомными плоскостями (010). Расстояние между ближайшими соседями  $\gamma$  сильно увеличивается и средний коэффициент термического расширения в этом направлении максимален и равен  $\approx 53,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Т.е. уменьшение периода  $b$  связано, конечно, не со сближением атомов, а с более равномерным их перераспределением в пространстве. В результате этого перераспределения симметрия кристаллической решетки повышается.

В отличие от  $\alpha$ -La, где в направлении с наибольшим термическим расширением (ось  $c$ ) наблюдается наименьшая величина амплитуды тепловых колебаний и ее более слабая температурная зависимость, в  $\alpha$ -U в тех направлениях, вдоль которых сильнее термическое расширение, т.е. сильнее ангармонизм, сильнее оказывается и температурная зависимость величины тепловых колебаний. Это различие связано, по-видимому, с более сложным характером анизотропии теплового расширения решетки с параметром в случае с  $\alpha$ -U.

Сравнение изменения параметров  $f$  при  $\alpha \rightarrow \beta$  превращении в U практически невозможно из-за сложности определения анизотропных тепловых смещений в тетрагональной кристаллической решетке  $\beta$ -U, имеющей 30 атомов на ячейку с 7 позиционными параметрами [2]. Поэтому была определена величина  $f$  при 1063 K (несколько выше температуры перехода  $\beta \rightarrow \gamma$ ) в  $\gamma$ -U, имеющем ГЦК решетку с изотропными тепловыми атомными колебаниями и эту величину сравнили с экстраполированными на эту температуру значениями параметров  $f$  для  $\alpha$ -U (такая экстраполяция возможна из-за узости температурной области существования  $\beta$ -фазы). Оказалось, что для  $\alpha$ -U вдоль оси с максимальным смещением (период решетки  $a$ )  $f^2 = 5,62 \cdot 10^{-3}$ , тогда как для  $\gamma$ -U  $f^2 = 4,25 \cdot 10^{-3}$ . Это показывает, что в своей температурной области устойчивости кубическая высокотемпературная полиморфная модификация с изотропным распределением тепловых колебаний по осям имеет меньшую относительную величину тепловых атомных смещений, чем имела бы низкотемпературная модификация так же, как это наблюдается для La.

Настоящее исследование показывает, что образование при полиморфных превращениях в La и U высокотемпературных кубических модификаций с изотропными тепловыми колебаниями уменьшает максимальную относительную величину тепловых смещений за счет более равномерного распределения колебаний по осям решетки и тем самым предотвращает расплавление низкотемпературной модификации при более низкой температуре из-за достижения критического значения этих смещений (предела Линдемманна). Полиморфизм в этих металлах расширяет температурную область существования кристаллического состояния, как это уже отмечалось ранее [3]. Это заключение хорошо согласуется с известным фактом, что во всех металлах с полиморфизмом высокотемпературные фазы при нормальном давлении-кубические [2].

Работа РФФИ по гранту 04-02-16881 и Королевской Шведской Академией Наук.

## Литература

1. В.Н.Жарков, В.А.Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968).
2. J. Donohue. The Structure of the Elements. John Willey&Sons, N-Y. (1974).
3. М.С.Блантер, В.П.Глазков, В.А.Соменков. Тепловые колебания и полиморфизм металлов. III международная конференция «Фазовые превращения при высоких давлениях». Тезисы докладов. Черноголовка. (2004). С. О-5.