

ОСОБЕННОСТИ АКТИНИДНОГО СЖАТИЯ В КРИСТАЛЛАХ AnN, AnP И AnAs (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk)

© 2022 г. В. Н. Сerezкин*, Л. Б. Сerezкина

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1
*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 04.10.2021, после доработки 6.12.2021, принята к публикации 13.12.2021

С помощью параметров полиэдров Вороного–Дирихле выявлены и обсуждены особенности актинидного сжатия в кристаллах изоструктурных AnL (L = N, P или As; An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm или Bk). Установлено, что в пниктидах Pa, U, Np и Pu объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов An, длина связей An–L и контактов An–An в актинидных подрешетках аномально понижены по сравнению с аналогичными характеристиками для пниктидов Th, Am, Cm и Bk, для которых во всех случаях выполняется линейное актинидное сжатие. Показано, что выявленные аномалии можно считать следствием связывающих *5f*-взаимодействий, которые характерны для Pa, U, Np и Pu, но отсутствуют в случае Th и трансплутониевых актинидов.

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, актиниды, нитриды, фосфиды, арсениды, актинидное сжатие.

DOI: 10.31857/S0033831122050033, **EDN:** FTCODS

ВВЕДЕНИЕ

Результаты рентгено- и нейтронографических исследований, выполненных преимущественно в 1960–1980 гг., показали, что все монопниктиды AnL (L = N, P или As) актинидов (An) при стандартных условиях кристаллизуются в структурном типе NaCl [1–4]. Мононитриды An достаточно активно изучаются и в настоящее время, так как благодаря особенностям их некоторых физико-химических и ядерно-физических свойств (в частности, более высокой теплопроводности и энергоемкости AnN по сравнению с AnO₂) они являются перспективными материалами для создания тепловыделяющих элементов нового поколения [5–7]. Так, UN и PuN с добавками NpN, AmN и CmN рассматриваются в качестве наиболее эффективного ядерного топлива для реакторов на быстрых нейтронах, позволяющих решить проблему «сжигания» минорных актинидов и обеспечить создание замкнутого ядерного топливного цикла.

Одновременно пниктиды An представляют и значительный теоретический интерес. Так, недавно

при кристаллохимическом исследовании AnX (X = S, Se или Te) было обнаружено, что в структурах монохалькогенидов с ростом атомного номера (Z) актинида в целом ряде случаев объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов An, длина связей An–X и контактов An–An в An-подрешетках увеличивается, а не уменьшается [8], что находится в противоречии с известной концепцией актинидного сжатия. Согласно [8], указанные аномалии можно считать следствием связывающих *5f*-взаимодействий, которые, как и в металлических An, характерны для Pa, U, Np и Pu, но отсутствуют в случае Th и трансплутониевых актинидов [9, 10]. Так как при стандартных условиях почти все монохалькогениды An (единственное исключение – ThTe) также принадлежат к структурному типу NaCl, с учетом данных [8, 9] можно было предположить, что в кристаллах пниктидов AnL (L = N, P или As), тоже должны наблюдаться аномальные особенности, аналогичные найденным в халькогенидах. Поскольку орбитальный радиус атомов N (0.521 Å [11]) существенно меньше, чем для атомов P (0.919 Å), As (0.982 Å), S (0.810 Å), Se (0.918 Å) или Te (1.111 Å), с уче-

Таблица 1. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnN и An-подрешетках моонитридов^a

An	Число атомов An	Структура AnN			An-подрешетка структуры AnN		
		$R_{sd}(AnN)$, Å	Диапазон $d(An-N)$, Å	$d_m(An-N)$, Å	$R_{sd}(An/An)$, Å	Диапазон $d(An-An)$, Å	$d_m(An-An)$, Å
Th	8	1.601(3)	2.572–2.590	2.580(5)	2.017(4)	3.637–3.663	3.649(7)
Pa	1	1.565	2.524	2.524	1.972	3.569	3.569
U	24	1.5165(7)	2.440–2.447	2.445(1)	1.9107(9)	3.451–3.460	3.457(2)
Np	4	1.5193(4)	2.449–2.450	2.4491(6)	1.9142(6)	3.463–3.465	3.4635(9)
Pu	7	1.522(2)	2.452–2.459	2.453(2)	1.918(2)	3.468–3.478	3.470(3)
Am	1	1.552	2.503	2.503	1.956	3.539	3.539
Cm	3	1.561(3)	2.514–2.521	2.516(3)	1.966(3)	3.555–3.565	3.558(5)
Bk	2	1.545(13)	2.476–2.501	2.490(15)	1.946(16)	3.501–3.543	3.522(21)

^a Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnN; d_m – среднее значение межатомных расстояний $d(An-N)$ или $d(An-An)$.

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnP и An-подрешетках монофосфидов^a

An	Число атомов An	Структура AnP			An-подрешетка структуры AnP		
		$R_{sd}(AnP)$, Å	Диапазон $d(An-P)$, Å	$d_m(An-P)$, Å	$R_{sd}(An/An)$, Å	Диапазон $d(An-An)$, Å	$d_m(An-An)$, Å
Th	6	1.809(2)	2.912–2.920	2.916(3)	2.279(2)	4.118–4.130	4.124(4)
U	15	1.733(1)	2.790–2.800	2.794(2)	2.184(2)	3.947–3.960	3.951(3)
Np	1	1.742	2.807	2.807	2.194	3.970	3.970
Pu	2	1.7564(6)	2.831–2.832	2.8313(7)	2.2129(8)	4.003–4.005	4.004(1)
Am	1	1.772	2.856	2.856	2.232	4.039	4.039
Cm	2	1.779(4)	2.863–2.872	2.867(5)	2.241(5)	4.038–4.061	4.055(7)
Bk	1	1.758	2.835	2.835	2.215	4.009	4.009

^a Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnP; d_m – среднее значение межатомных расстояний $d(An-P)$ или $d(An-An)$.

том результатов [8] можно было ожидать, что в нитридах влияние связывающих $5f$ -взаимодействий должно проявляться сильнее, чем в фосфидах, арсенидах или халькогенидах. Проверка указанных предположений на примере пниктидов AnL явилась основной целью данной работы.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объектами анализа явились все AnL, где An = Th, Pa (только при L = N или As), U, Np, Pu, Am или Bk, экспериментально охарактеризованные при стандартных условиях, сведения для которых имеются в базе данных [4]. С учетом независимых определений структуры в анализируемую выборку попали данные для кристаллов 50 нитридов, 28 фосфидов и 32 арсенидов. Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-Intermol [12]. В струк-

турах AnL для всех атомов An были определены параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД), которые представляют собой многогранники, дуальные классическим координационным полиэдрам (КП), поскольку вершины одного полиэдра эквивалентны граням другого. Также с помощью полиэдров ВД были установлены некоторые характеристики An-подрешеток [13, 14] (табл. 1–3). Как и ранее [8], для оценки объема полиэдров ВД ($V_{ВДP}$) во всех случаях использовали величину R_{sd} , соответствующую радиусу сферы, объем которой совпадает с $V_{ВДP}$.

Отметим, что в табл. 1–3 для каждого An указаны значения R_{sd} для двух разных типов полиэдров ВД, поэтому во избежание недоразумений им присвоены разные обозначения. Так, если расчет параметров полиэдра ВД был проведен при учете позиций всех атомов структуры, то использовали обозначение $R_{sd}(AnL)$, где L = N, P или As. Если же при расчете

Таблица 3. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnAs и An-подрешетках моноарсенидов^a

An	Число атомов An	Структура AnAs			An-подрешетка структуры AnS		
		$R_{sd}(AnAs)$, Å	Диапазон $d(An-As)$, Å	$d_m(An-As)$, Å	$R_{sd}(An/An)$, Å	Диапазон $d(An-An)$, Å	$d_m(An-An)$, Å
Th	3	1.853(1)	2.986–2.989	2.988(1)	2.335(1)	4.223–4.227	4.225(2)
Pa	1	1.785	2.878	2.878	2.249	4.070	4.070
U	14	1.791(2)	2.880–2.890	2.887(3)	2.257(2)	4.073–4.087	4.083(4)
Np	4	1.810(3)	2.911–2.923	2.918(4)	2.280(4)	4.117–4.133	4.126(6)
Pu	5	1.8169(7)	2.927–2.931	2.929(1)	2.2891(9)	4.140–4.144	4.142(1)
Am	2	1.832(1)	2.938–2.940	2.939(1)	2.297(1)	4.154–4.158	4.156(2)
Cm	1	1.830	2.950	2.950	2.306	4.173	4.173
Bk	1	1.807	2.913	2.913	2.277	4.120	4.120

^a Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnAs; d_m – среднее значение межатомных расстояний $d(An-As)$ или $d(An-An)$.

учитывали только позиции атомов An-подрешетки структуры, то применяли обозначение $R_{sd}(An/An)$.

Во всех изоструктурных AnL атомы An занимают позиции с точечной симметрией O_h и образуют КП в виде октаэдра AnL_6 ($L = N, P, As$). Соответствующий дуальный полиэдр ВД с $R_{sd}(AnL)$ имеет форму куба. Независимо от природы атомов An их смещение (D_A) из центра тяжести куба равно 0, а безразмерный второй момент инерции (G_3), характеризующий степень сферичности полиэдра ВД, равен 0.08333. Поскольку в An-подрешетках структур AnL атомы An размещены по позициям гранецентрированной кубической решетки, то каждый атом образует КП в виде кубооктаэдра, в котором 12 соседних атомов An находятся на одинаковом расстоянии от центрального. Полиэдры ВД атомов в An-подрешетках с $R_{sd}(An/An)$ имеют форму ромбододекаэдров (для них $D_A = 0$, а $G_3 = 0.078745$), которые относятся к комбинаторно-топологическому типу 4^{12} с топологическим типом вершин $\{3/8\ 4/6\}$ [13, 14]. При анализе зависимостей всех обсуждаемых далее геометрических параметров (Π_i) структур кристаллов AnL от атомного номера An в соответствии с работами [8–10] линии регрессии проводили только через точки, отвечающие атомам Th и трансплутониевых элементов (Am, Cm и др.), для которых выполняется эффект линейного актинидного сжатия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривая 1 на рис. 1 характеризует зависимость $R_{sd}(AnN)$ от атомного номера актинида в структурах

нитридов An. Из-за аномального отклонения точек, отвечающих атомам Pa, U, Np и Pu, от пунктирной линии регрессии, кривая 1 имеет характерный вид «ковша» (образован отрезками, которые последовательно соединяют атомы от Th до Am) с квазилинейной «ручкой», на которой находятся атомы Am,

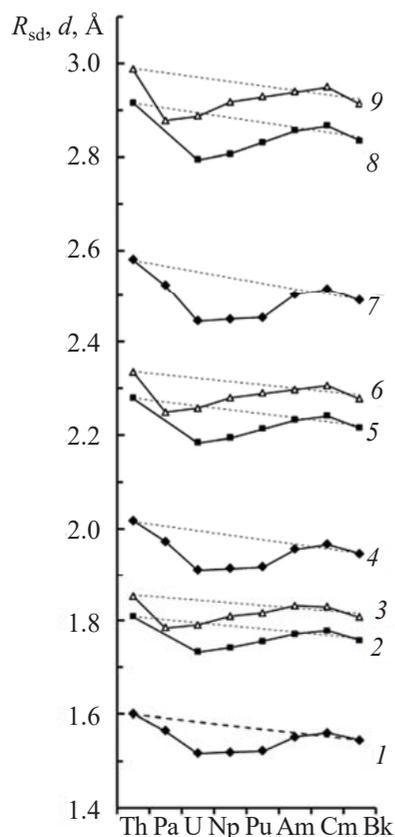


Рис. 1. Зависимости $R_{sd}(AnL)$ (1–3), $R_{sd}(An/An)$ (4–6) или $d(An-L)$ (7–9) от атомного номера Z актинида в структурах кристаллов AnL. 1, 4, 7 – L = N; 2, 5, 8 – L = P; 3, 6, 9 – L = As.

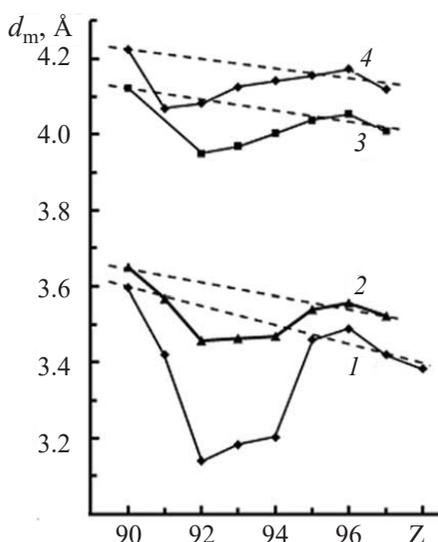


Рис. 2. Зависимость $d_m(\text{An}-\text{An}) = f(Z)$ в структурах металлов (1) и в An-подрешетках кристаллов AnN (2), AnP (3) и AnAs (4).

Ст и Вк. Такую же «ковшеобразную» форму имеют и кривые, которые характеризуют зависимость $R_{sd}(\text{An}/\text{An}) = f(Z)$ в An-подрешетках монокристаллов (кривая 4 на рис. 1) или длину связей An–N в октаэдрах AnN_6 от Z (кривая 7 на рис. 1). Отметим, что все три кривые взаимно подобны. Так, превращениям кривых $1 \rightarrow 4$ и $1 \rightarrow 7$ на рис. 1 отвечают соответственно коэффициенты подобия $k \approx 1.26$ и 1.61 .

Подобие формы кривых $\Pi_i = f(Z)$ для трех формально разных, но геометрически взаимосвязанных параметров Π_i структуры кристаллов AnN является следствием кубической симметрии, изоструктурности и простого стехиометрического состава обсуждаемых веществ. Поскольку атомы An и N занимают частные позиции с фиксированными координатами $(0, 0, 0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, то реализующиеся коэффициенты подобия k зависят только от специфики структурного типа (в данном случае NaCl), который влияет на вертикальный масштаб графиков $\Pi_i = f(Z)$.

В структурах монофосфидов ситуация аналогична рассмотренной для монокристаллов. Несмотря на отсутствие данных для фосфида протактиния и повышенные по сравнению с нитридами численные значения параметров, три кривые, характеризующие зависимости $R_{sd}(\text{AnP})$, $R_{sd}(\text{An}/\text{An})$ или $d(\text{An}-\text{P})$ от атомного номера Z актинида для кристаллов AnP (соответственно кривые 2, 5, 8 на рис. 1), тоже имеют «ковшеобразную» форму. Эти три кривые также

взаимно подобны и связаны между собой такими же коэффициентами подобия, что и в случае нитридов.

Для моноарсенидов An вид зависимостей $R_{sd}(\text{AnAs})$, $R_{sd}(\text{An}/\text{An})$ или $d(\text{An}-\text{As})$ от атомного номера An (соответственно кривые 3, 6, 9 на рис. 1) аналогичен найденным для AnN и AnP. Важной особенностью этих кривых, тоже имеющих ковшеобразную форму, является то, что в арсенидах максимальное отклонение от линий регрессии отвечает Pa, а не U, как в случае нитридов (рис. 1). Особо отметим, что во всех AnL в ряду U–Np–Pu–Am с ростом Z , как видно из рис. 1, значения R_{sd} атомов An и длина связей An–L закономерно увеличивается, а не уменьшается, что противоречит классической концепции монотонного актинидного сжатия.

Примечательно, что такое же аномальное поведение в ряду U–Np–Pu–Am, которое не согласуется с представлением об актинидном сжатии с ростом Z , наблюдается при стандартных условиях и для средних расстояний $d_m(\text{An}-\text{An})$ как в металлических An (рис. 2, кривая 1), так и в An-подрешетках кристаллов пниктидов AnN, AnP и AnAs (соответственно кривые 2, 3, 4 на рис. 2). Линиям регрессии для кривых 1–4 на рис. 2 отвечают соответственно уравнения (1)–(4) с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.916, 0.929, 0.910$ и 0.848 .

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.838 - 0.0249Z, \quad (1)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.226 - 0.0176Z, \quad (2)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.469 - 0.0149Z, \quad (3)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.391 - 0.0129Z. \quad (4)$$

Отметим, что кривые 1–3 на рис. 1 с одинаковым коэффициентом подобия ($k \approx 2.28$) превращаются соответственно в кривые 2–4, показанные на рис. 2.

С учетом работ [8–10] полученные для AnN, AnP и AnAs результаты позволяют считать, что значительное отклонение (Δ) атомов Pa, U, Np и Pu от линий регрессии на рис. 1, 2 вызвано исключительно вкладом связывающих $5f$ -взаимодействий, которые, согласно работе [10], являются основной причиной наблюдаемых аномалий в актинидном сжатии с ростом Z . Как и предполагалось, в случае нитридов из-за минимального орбитального радиуса атомов N «ковш» кривой 2 на рис. 2 даже частично проник в полость самого

глубокого «ковша» (кривая 1), который характеризует зависимость $d_m(\text{An}-\text{An}) = f(Z)$ для металлов. Если принять, что максимальный (100%) эффект 5*f*-связывания отвечает металлическим An, то с помощью уравнений (1)–(4) несложно установить, что для фиксированного An при переходах в ряду $\text{An} \rightarrow \text{AnN} \rightarrow \text{AnP} \rightarrow \text{AnAs}$ параметр Δ уменьшается. Так, для нитридов U, Np и Pu величина Δ равна соответственно 37, 37 и 35%, для фосфидов тех же An $\Delta \approx 36, 33$ и 22%, а для арсенидов уже $\approx 30, 19$ и 12%. Указанные значения Δ сопоставимы по величине с установленными по аналогичной методике для моносульфидов U, Np и Pu (соответственно 26, 20 и 17%) и моноселенидов тех же An (15, 5 и 8%) [8]. Нестандартное изменение Δ наблюдается только в случае соединений Pa: для PaN величина $\Delta \approx 36\%$ и близка к значениям для нитридов U, Np или Pu (37–35%), тогда как для PaAs параметр $\Delta \approx 97\%$, т.е. почти совпадает с металлическим Pa. Заметим, что данные для PaAs опираются на результаты единственной работы [15]. Поэтому не исключено, что очень большое Δ для PaAs обусловлено спецификой метода синтеза этого арсенида: высокотемпературная (с градиентом 400–2000°C) газотранспортная реакция между Pa и As₄ с использованием иода в качестве переносчика.

Указанные кристаллохимические оценки Δ , на наш взгляд, являются ориентировочными. Можно надеяться, что со временем однотипные особенности актинидного сжатия, которые проявляются как в пниктидах AnL, так и в халькогенидах AnX [8], удастся более точно охарактеризовать с помощью квантово-химических расчетов в рамках одного из приближений (судя по недавнему обзору, их уже около 20 [16]) теории функционала плотности (DFT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006.
2. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford Univ. Press, 1984. 5th ed.
3. Fournier J.M., Manes L. // Structure and Bonding (Book Ser.). Vol. 59: Actinides—Chemistry and Physical Properties / Ed. L. Manes. 1985. P. 1–56.
4. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2021.
5. Matthews R.B., Chidester K.M., Hoth C.W., Mason R.E., Petty R.L. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 151, N 3. P. 345. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90029-3)
6. Takano M., Akabori M., Arai Y., Minato K. // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 389, N 1. P. 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.012>
7. Krivov M.P., Kireev G.A., Tenishev A.V. // At. Energy. 2019. Vol. 127. P. 28–32. <https://doi.org/10.1007/s10512-019-00579-1>
8. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. // Solid State Sci. 2021. Vol. 112. Article 106734. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106734>
9. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 6. P. 561. <https://doi.org/10.1134/S1066362216060011>
10. Moore K.T., Van der Laan G. // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81, N 1. P. 235. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.235>
11. Вайнштейн В.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979.
12. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2012. Vol. 68. P. 305. <https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
13. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Vol. 34, N 3. P. 225. <https://doi.org/10.1134/S1070328408030135>
14. Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2019. Vol. 75, N 2. P. 370–378. <https://doi.org/10.1107/S2053273318018326>
15. Calestani G., Spirlet J.C., Rebizant J., Mueller W. // J. Less-Common Met. 1979. Vol. 68, N 2. P. 207–212. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90058-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90058-4)
16. Verma P., Truhlar D.G. // Trends Chem. 2020. Vol. 2, N 4. P. 302–318. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>