

05

Термодинамическое моделирование теплофизических и упругих свойств плутония

© А.Н. Филанович, А.А. Повзнер

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: fil@kf.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 5 июня 2012 г.)

Самосогласованная термодинамическая модель, учитывающая эффекты фононного ангармонизма, используется для расчета температурных зависимостей решеточных составляющих теплофизических и упругих свойств альфа-фазы плутония. Полученные расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют осуществить сравнение механизмов формирования теплофизических и упругих свойств альфа- и дельта-фазы плутония. На этой основе оценена энтропия обеих фаз, проанализирована роль решеточных и магнитных ангармонизмов, обсужден ключевой вопрос о причинах стабилизации дельта-фазы плутония относительно его альфа-фазы.

Среди шести аллотропных модификаций плутония наибольший научный и практический интерес представляют альфа- (α) и дельта (δ)-фазы [1]. Выполненный в работах [2,3] расчет магнитных, теплофизических и упругих свойств δ -плутония (на примере сплава $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$) показал, что наблюдаемые на опыте достаточно сильные температурные зависимости этих свойств обусловлены значительным решеточным и магнитным ангармонизмами (т.е. зависящей от температуры спиновой жесткостью). На магнитный ангармонизм сплавов $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$ указывалось также в работе [4], где в рамках спин-флуктационной модели объясняется их аномальное тепловое расширение. В случае α -плутония указания на магнитный ангармонизм отсутствуют, поскольку магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры, однако самосогласованный анализ причин достаточно сильных температурных зависимостей его теплофизических и упругих свойств не проводился.

При легировании чистого α -плутония небольшим количеством примеси (как правило, 2–5% галлия или алюминия) парамагнитный α -плутоний претерпевает превращение в почти магнитный δ -плутоний, при этом атомные объемы двух фаз отличаются на рекордные 26%. Принципиальным и остро обсуждаемым является вопрос о физических механизмах, позволяющих δ -фазе стабилизироваться по отношению к α -фазе в области низких температур [5].

В настоящей работе развивается самосогласованная процедура моделирования термодинамических свойств α -плутония. На основе получаемых для α -плутония данных, а также развитых в [2,3] моделей для δ -плутония рассматривается вопрос о причинах стабилизации δ -фазы относительно α -фазы.

Ключевой величиной самосогласованной термодинамической модели [3] является характеристическая температура Дебая θ , которая зависит от температуры и объема, что позволяет учесть эффекты, связанные с решеточным ангармонизмом. Можно показать, что

температура Дебая выражается через упругие модули следующим образом:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A^2)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Theta^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (1)$$

где μ — молярная масса, K — модуль всестороннего сжатия (МВС), V — молярный объем, \hbar , k_B , N_A — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро соответственно, а Θ — вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ , который характеризует отношение модуля сдвига G к модулю всестороннего сжатия K :

$$\sigma = \frac{1 - 2G/3K}{2 + 2G/3K}. \quad (2)$$

Коэффициент Пуассона оказывает сильное влияние на теплофизические и упругие свойства, особенно в области низких температур, однако при его определении возникают определенные трудности. Использование формулы (2) и экспериментальных данных по упругим модулям возможно лишь при наличии по ним достоверных сведений в широком интервале температур. Кроме того, в ряде случаев возникает неоднозначность в выражении модуля сдвига через измеряемые на эксперименте упругие константы. Поэтому в работе [3], где осуществлялся расчет теплофизических и упругих свойств δ -плутония $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$, использовался метод определения σ , основанный на получении наилучшего согласия между расчетной и экспериментальной температурными зависимостями среднеквадратичного отклонения (СКО) атомов кристаллической решетки от их положения равновесия. Однако поскольку экспериментальные данные по СКО атомов α -плутония отсутствуют, в настоящей работе коэффициент Пуассона определяется с использованием (2) и экспериментальных данных [6] по упругим модулям.

Молярный термодинамический потенциал Гиббса в рамках рассматриваемой модели представляется в виде

суммы $\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph}$, где $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — не зависящая от температуры, но зависящая от давления часть термодинамического потенциала, фононная часть потенциала, описываемая выражением

$$\Phi_{ph} = 3R(3/8\theta + T\phi(z)), \quad (3)$$

где T — температура, $z = \theta/T$, $\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$, а $D(z)$ — стандартная функция Дебая. Как видно из (1) и (2), температура Дебая является функцией температуры и входит в определение фононной части термодинамического потенциала, что ведет к перенормировке температурных зависимостей решеточных составляющих всего комплекса термодинамических функций. В свою очередь эта перенормировка также приводит к переопределению температуры Дебая. Поэтому, используя в качестве исходных данных ряд экспериментально определяемых параметров (молярная масса μ , значения молярного объема V и МВС K при $T = 0$ К, коэффициент Пуассона σ), следуя [3], можно построить итерационную процедуру для самосогласованного расчета температурных зависимостей решеточных составляющих различных тепловых и упругих свойств.

Выражения для решеточных вкладов в теплоемкость, модуль всестороннего сжатия и плотность, получаемые в рамках рассматриваемой обобщенной дебаевской модели, совпадают с приведенными в [3]. Здесь ограничимся только найденным выражением для решеточной энтропии, подробное обсуждение которой как для α , так и для δ -плутония последует ниже

$$S_{ph} = -\frac{d\Phi_{ph}}{dT} = 3R \left\{ D(z) - \phi(z) - \left(\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_F \right\}. \quad (4)$$

С целью оценки влияния на стабилизацию δ -фазы спиновых флуктуаций в настоящей работе также осуществляется расчет спин-флуктуационной энтропии S_{δ}^{el} . Используя выражение для термодинамического потенциала электронов, полученного в [3], и термодинамическое определение энтропии в рамках самосогласованной спин-флуктуационной теории для δ -фазы, получаем

$$S_{\delta}^{el} = -\frac{d\Phi_{el}}{dT} = S_{\delta}^{s.el} + S_{\delta}^{pm.el} + \sum_{l=f,d} \left(U^{(l)} \left(k^{(l)} \frac{d(m^{(l)})^2}{dT} + (m^{(l)})^2 \frac{d(k^{(l)})}{dT} \right) \right), \quad (5)$$

где $S_{\delta}^{s.el}$ — стандартная „одноэлектронная“ энтропия, $S_{\delta}^{pm.el}$ — парамагнитная энтропия, $m^{(l)}$ — амплитуда спиновых флуктуаций в l -й зоне ($l = f, d$), где $k^{(l)}$ — коэффициент спиновой жесткости, характеризующий степень магнитного ангармонизма [3,4].

Результаты расчета температурной зависимости решеточного вклада в модуль всестороннего сжатия (МВС)

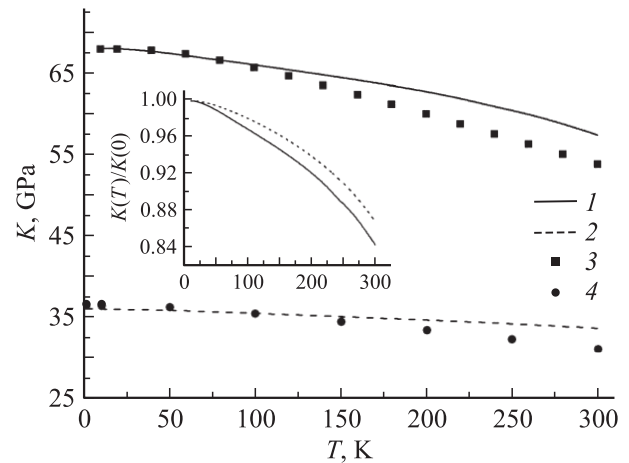


Рис. 1. Температурная зависимость модуля всестороннего сжатия плутония: здесь и далее 1 — расчет решеточной составляющей для α -фазы (в настоящей работе), 2 — расчет решеточной составляющей для δ -фазы $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ [3]; квадраты и кружки — экспериментальные данные [6].

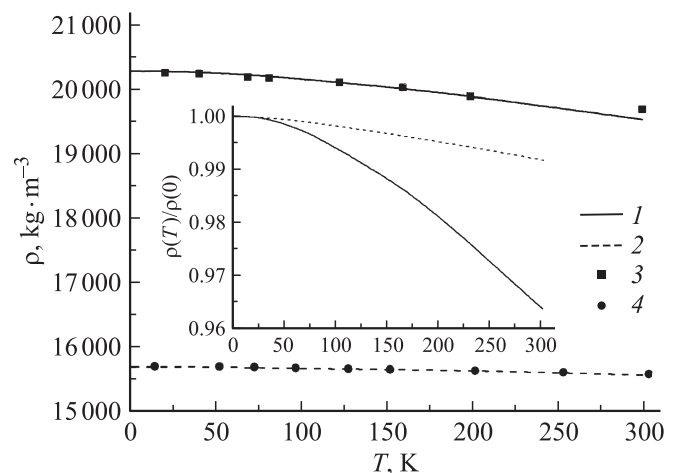


Рис. 2. Температурная зависимость плотности плутония: квадраты — экспериментальные данные [8], кружки — экспериментальные данные [9].

α -плутония в сопоставлении с результатами [3] для δ -плутония и с экспериментальными данными показаны на рис. 1. Из рис. 1 видно, что МВС α -фазы практически в 2 раза превышает МВС δ -фазы. Кроме того, α -плутоний демонстрирует и более сильную температурную зависимость МВС — $B(0)/B(300) = 1.28$ против $B(0)/B(300) = 1.23$ для δ -плутония, что свидетельствует о заметном решеточном ангармонизме α -фазы. Этот факт подтверждается на вставке рис. 1, где приведены температурные вклады в МВС плутония в относительных единицах.

На рис. 2 представлены результаты расчета температурной зависимости решеточного вклада в плотность α -плутония в сопоставлении с результатами [3] для δ -плутония и с экспериментальными данными. Видно, что

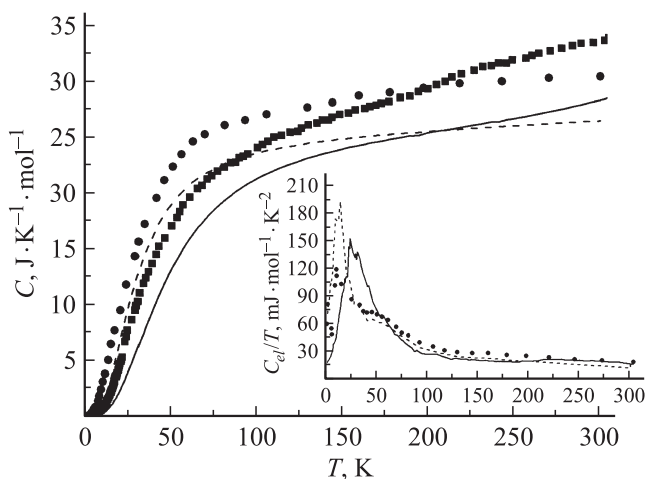


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости плутония: квадраты — экспериментальные данные [1], кружки — экспериментальные данные [7]; на вставке: температурная зависимость электронной теплоемкости плутония: кружки — данные [7].

расчетные кривые для обеих фаз хорошо согласуются с экспериментальными данными. Из рис. 2 следует, что плотность α -фазы на 26% выше плотности δ -фазы и демонстрирует несколько более сильную температурную зависимость (см. вставку рис. 2), связанную с влиянием решеточного ангармонизма.

Полученные данные по решеточной теплоемкости α - и δ -фаз плутония в сопоставлении с экспериментальными данными показаны на рис. 3. На вставке рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициентов электронной теплоемкости обеих фаз, полученные путем вычитания рассчитанных значений решеточной теплоемкости из экспериментальных данных. Из рис. 3 видно, что расчетные температурные зависимости электронной теплоемкости обеих рассматриваемых фаз существенно нелинейны и демонстрируют достаточно острые максимумы. При этом максимум электронной теплоемкости α -фазы получился равным величине 18 mJ/K^2 (что хорошо согласуется со значением $\gamma = 17 \text{ mJ/K}^2$, полученным в [7]), которая значительно меньше соответствующего значения для δ -фазы — $\gamma = 72 \text{ mJ/K}^2$.

Стабилизация δ -фазы плутония по отношению к α -фазе отражается ее более высокой энтропией. Энтропии обеих фаз при $T = 300 \text{ K}$, получаемые интегрированием экспериментальных данных по теплоемкости [1], составляют 6.9 и 8.2 R для α - и δ -фаз соответственно. Таким образом, полное приращение энтропии, связанной с переходом $\alpha \rightarrow \delta$, при $T = 300 \text{ K}$ составляет 1.3 R . С целью определения физических механизмов, обуславливающих это приращение, были вычислены решеточные энтропии S_{ph} обеих фаз при $T = 300 \text{ K}$ по формуле (4): $S_{ph} = 5.8 \text{ R}$ для α -фазы и $S_{ph} = 6.9 \text{ R}$ для δ -фазы. Разница решеточных энтропий ΔS_{ph} для двух рассматриваемых фаз плутония соответствует 1.1 R , что составляет 85%

от полного приращения энтропии при $\alpha \rightarrow \delta$ -переходе. Следует отметить, что в работе [1] было получено более низкое значение для ΔS_{ph} , равное 0.76 R .

Для определения физического механизма увеличения решеточной энтропии δ -фазы были вычислены ангармонические вклады в решеточную энтропию D_{ph-anh} , которые несложно получить, вычитая из полной решеточной энтропии S_{ph} , определяемой формулой (4), энтропии, полученной в гармоническом приближении. Оценки показали, что отношение S_{ph-anh}/S_{ph} ангармонического вклада в решеточную энтропию к „полной“ решеточной энтропии составляет 0.09 для α -фазы и 0.03 для δ -фазы, т.е. решеточный ангармонизм вносит более существенный вклад в энтропию в случае α -фазы, что также подтверждает приведенное выше сопоставление физических свойств. Несмотря на это, полная решеточная энтропия выше для δ -фазы, т.е. решеточный ангармонизм не является причиной повышенной энтропии δ -плутония.

Проведенный анализ термодинамических параметров, полученных в настоящей работе и в [3] для обеих фаз, показал, что повышенная энтропия δ -плутония обусловлена большими значениями коэффициента Пуассона ($\sigma = 0.183$ для α -фазы и $\sigma = 0.281$ для δ -фазы) и меньшими значениями модуля всестороннего сжатия (см. рис. 1), которые приводят к понижению температуры Дебая (1) при переходе от α - к δ -фазе. Так, в рамках настоящей работы и [3] было получено, что при $T = 0 \text{ K}$ $\theta = 198 \text{ K}$ для α -плутония и $\theta = 124 \text{ K}$ для δ -плутония, что, в свою очередь, приводит к увеличению решеточной энтропии δ -фазы.

Доля приращения энтропии, составляющая 0.2 R , может быть связана с другими механизмами, прежде всего с электронной подсистемой. Расчет электронной энтропии по формуле (5) для δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ приводит к значению 0.6 R (при $T = 300 \text{ K}$). При этом, если рассмотреть „одноэлектронную“ теплоемкость (без учета магнитного ангармонизма), электронный вклад в энтропию составляет всего 0.1 R .

Таким образом, увеличение энтропии при переходе от α - к δ -фазе плутония связано, главным образом, с увеличением решеточной энтропии, обусловленной понижением температуры Дебая, а также с возникновением в δ -фазе магнитного ангармонизма.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (проект № 2012–1.2.1.–12–000–1010–6903).

Список литературы

- [1] Manley M.E., Said A.H., Fluss M.J. et. al. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 053 301.
- [2] Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 23. С. 47.
- [3] Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 9. С. 1672.

- [4] *Solontsov A., Antropov V.P.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 214 402.
- [5] *Фрайберт Ф.Дж.* Термодинамические свойства и фазовые превращения нелегированного плутония // Сб. тез. XI междунар. семинара „Фундаментальные свойства плутония“. Снежинск: РФЯЦ–ВНИИТФ, 2011. С. 29.
- [6] *Migliori A. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 444–445. P. 133.
- [7] *Lashley J.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 205 901.
- [8] *Lee J.A. et al.* Some physical properties of plutonium metal at low temperatures // Proceedings of the 3rd International Conference „Plutonium 1965“. London, 1965. P. 176.
- [9] *Lawson A.C., Roberts J.A. et al.* // Phil. Mag. B. 2002. Vol. 82. N 18. P. 1837.