

О температурной зависимости поверхностной энергии граней кристаллов актинидов

© И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

E-mail: Ludmilochka529@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 24 апреля 2009 г.)

Рассчитан температурный коэффициент поверхностной энергии и показано влияние температуры на анизотропию поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз актинидов.

PACS: 05.70.Np, 68.35.Md

1. Введение

Температурная зависимость поверхностной энергии (ПЭ) большинства металлов Периодической системы элементов в жидком состоянии экспериментально определена методом большой капли [1–3]. Исключения составляют некоторые тяжелые актиниды. Анизотропия ПЭ граней кристаллов и зависимость анизотропии ПЭ для полиморфных фаз 5f-металлов от температуры практически не изучены. В настоящей работе этот вопрос рассматривается подробно.

Для расчета температурного коэффициента ПЭ $\frac{d\sigma(hkl)}{dT}$ и удельной свободной ПЭ граней металлических монокристаллов $\sigma_0(hkl)$ нами использованы выражения, полученные одним из авторов [4] на основе модели металла по Френкелю и хода электронной плотности на границе металл–вакуум по электронно-статистической теории Томаса–Ферми–Дирака. Полная энергия кристалла в расчете на атом приближенно равна сумме двух слагаемых: кулоновской потенциальной энергии взаимодействия положительных ионов с электронным газом, пропорциональной электронной плотности в первой степени, и нулевой кинетической энергии вырожденных электронов, пропорциональной электронной плотности в степени 5/3.

Полученные формулы для $\frac{d\sigma(hkl)}{dT}$ и $\sigma_0(hkl)$ металлических кристаллов имеют вид

$$\frac{d\sigma(hkl)}{dT} = -\sigma_0(hkl) \left\{ 2\alpha_p + \frac{c_V^{(T)} - \frac{3}{2}k}{|W(r_0)|} + \frac{3\delta(hkl)\alpha_p \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (2j+1) \left[1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} (2j+1) \right]^{-7} \right\}}{bs\lambda \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} (2j+1) \right]^{-6}} \right\}, \quad (1)$$

$$\sigma_0(hkl) \cong \frac{1}{5} n(hkl) |W(r_0)| \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} (2j+1) \right]^{-6}. \quad (2)$$

Здесь $\sigma_0(hkl)$ — поверхностная энергия металла при температуре абсолютного нуля, α_p — линейный коэф-

фициент теплового расширения, $c_V^{(T)}$ — теплоемкость твердого тела при постоянном объеме, k — постоянная Больцмана, $\delta(hkl)$ — межплоскостное расстояние, $n(hkl)$ — число частиц на 1 м^2 грани (hkl) , $b = 2(125/3)^{1/4}$, $s = 0.824(3.21/V_F)^{1/4}$ — линейный параметр, приводящий уравнение Томаса–Ферми к безразмерному виду (в Å), $V_F = 2.607 \cdot 10^3 \left(\frac{zd}{A}\right)^{2/3}$ — энергия Ферми в eV, d — плотность полиморфной фазы, A — атомный вес элемента, λ — вариационный параметр, связанный с некоторым „эффективным“ потенциалом, $W(r_0) = -\left(L + e \sum_{i=0}^z V_i\right)$ — полная энергия металлической решетки в равновесии (в расчете на один атом), L — теплота сублимации, V_i — потенциал ионизации i -го порядка, z — число свободных электронов на атом (принято, что переходные металлы кристаллизуются в ОЦК-решетку, имея два s -электрона в основном состоянии, в ГЦК- и ГПУ-решетку — при одном s -электроне [5]). Суммирование по j в (1) и (2) проводилось до тех пор, пока отношение j -го вклада к первому не становилось меньше 0.1%.

2. Результаты

Для оценки температурной зависимости анизотропии ПЭ мы рассчитали температурный коэффициент ПЭ $\frac{d\sigma(hkl)}{dT}$ для граней с большими и малыми индексами Миллера, а также ПЭ граней $\sigma_T(hkl)$ при предельных температурах существования полиморфных фаз всех легких актинидов. Результаты вычислений $\sigma_0(hkl)$ и $\sigma_T(hkl)$ актинидов для граней с малыми индексами Миллера приведены в таблице. Для граней с большими и малыми индексами Миллера всех полиморфных фаз легких актинидов для [001]-, $[\bar{1}10]$ - и $[\bar{1}11]$ -зон плоскостей построены σ -диаграммы на прямоугольных и полярных проекциях. На рис. 1 представлена ориентационная зависимость ПЭ на примере β -тория и γ -урана на прямоугольных σ -диаграммах при температуре $T = 0\text{ К}$ и предельных температурах существования данных полиморфных фаз для [001]- и $[\bar{1}11]$ -зон плоскостей соответственно (рис. 1, *a, b*). На рис. 2 на полярной σ -диаграмме для $[\bar{1}10]$ -зоны плоскостей показана анизо-

Результаты расчета $\sigma_T(hkl)$ и $\frac{d\sigma(hkl)}{dT}$ полиморфных фаз актинидов

| Металл | ΔT , К | z | α_p , 10^{-6} K^{-1} | $W(r_0)$, 10^{-18} J | $c_V^{(T)}$, $10^{-23} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ | hkl | $\delta(hkl)$, Å | $n(hkl)$, 10^{18} m^{-2} | $\sigma_0(hkl)$, mJ/m^2 | $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^s_{\text{calc}}$, $\text{mJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ | $\sigma_T(hkl)$, mJ/m^2 | σ_L , mN/m | $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^L_{\text{exp}}$, $\text{mN}/\text{m} \cdot \text{K}$ | $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^L_{\text{theor}}$, $\text{mN}/\text{m} \cdot \text{K}$ |
|-----------------------|-------------------|-----|--|------------------------------------|--|-------|----------------------|--|---|---|---|--------------------------------------|--|--|
| α -Th ГЦК | 298–1673 | 1 | 13.7 | 2.092 | 4.54 | 100 | 2.542 | 7.737 | 501 | 0.032 | 491–447 | | | |
| | | | | | | 110 | 1.798 | 5.471 | 626 | 0.037 | 615–563 | | | |
| | | | | | | 111 | 2.935 | 8.934 | 442 | 0.029 | 433–393 | | | |
| β -Th ОЦК | 1673–1968 | 2 | 12.5 | 3.999 | 4.54 | 100 | 2.055 | 5.919 | 869 | 0.046 | 791–777 | 978 [3] | 0.140 [3] | 0.105 [7] |
| | | | | | | 110 | 2.091 | 8.377 | 640 | 0.037 | 578–567 | | | |
| | | | | | | 111 | 1.187 | 3.418 | 1138 | 0.055 | 1045–1029 | | | |
| β -Pa ОЦК | 1443–1500 | 2 | 11.2 | 3.472 | 4.72 | 100 | 1.905 | 6.889 | 953 | 0.046 | 886–866 | 1190 [6] | | 0.120 [7] |
| | | | | | | 110 | 2.694 | 9.742 | 714 | 0.030 | 671–658 | | | |
| | | | | | | 111 | 1.100 | 3.977 | 1225 | 0.054 | 1146–1123 | | | |
| γ -U ОЦК | 1047–1406 | 2 | 19.4 | 3.794 | 6.33 | 100 | 1.762 | 8.053 | 1291 | 0.105 | 1180–1143 | 1200 [6] | 0.140 [3] | 0.170 [7] |
| | | | | | | 110 | 2.492 | 11.388 | 980 | 0.867 | 889–858 | | | |
| | | | | | | 111 | 1.017 | 4.649 | 1638 | 0.122 | 1511–1467 | | | |
| δ -Pu ГЦК | 590–726 | 1 | –15.4 | 1.521 | 6.26 | 100 | 2.319 | 9.302 | 476 | –0.014 | 485–487 | 1653 [2] | | |
| | | | | | | 110 | 1.639 | 6.577 | 587 | –0.015 | 596–598 | | | |
| | | | | | | 111 | 2.677 | 10.741 | 423 | –0.014 | 431–433 | | | |
| ϵ -Pu ОЦК | 750–912.7 | 2 | 36.4 | 3.315 | 5.84 | 100 | 1.819 | 7.556 | 1036 | 0.149 | 924–900 | 800 [6] | | 0.130 [7] |
| | | | | | | 110 | 2.568 | 10.685 | 786 | 0.123 | 693–673 | | | |
| | | | | | | 111 | 1.050 | 4.362 | 1321 | 0.172 | 1192–1164 | | | |

Примечание. ΔT — температурный интервал стабильности полиморфной фазы, температурный коэффициент поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^s_{\text{calc}} = -\frac{\sigma(hkl)}{dT}$.

тропия ПЭ граней δ -плутония с большими индексами при температуре 726 К.

Температурные коэффициенты ПЭ полиморфных фаз актинидов для граней с большими и малыми индексами Миллера отрицательны и лежат в интервале от 0.013 до 0.35 мДж/(м² · К). Температурный коэффициент ПЭ δ -фазы плутония положителен, так как δ -плутоний имеет отрицательный линейный коэффициент теплового расширения. Температурный вклад в ПЭ рассчитывается при предельных температурах существования полиморфных фаз. Качественный характер анизотропии при учете температурного вклада не изменяется, но ПЭ α - и β -тория, γ -урана, ϵ -плутония снижается на 8–20% для разных граней, а у δ -фазы плутония повышается на 1–3% (рис. 2).

Учет влияния температуры приводит к сближению значений ПЭ граней полиморфных фаз тория, протак-

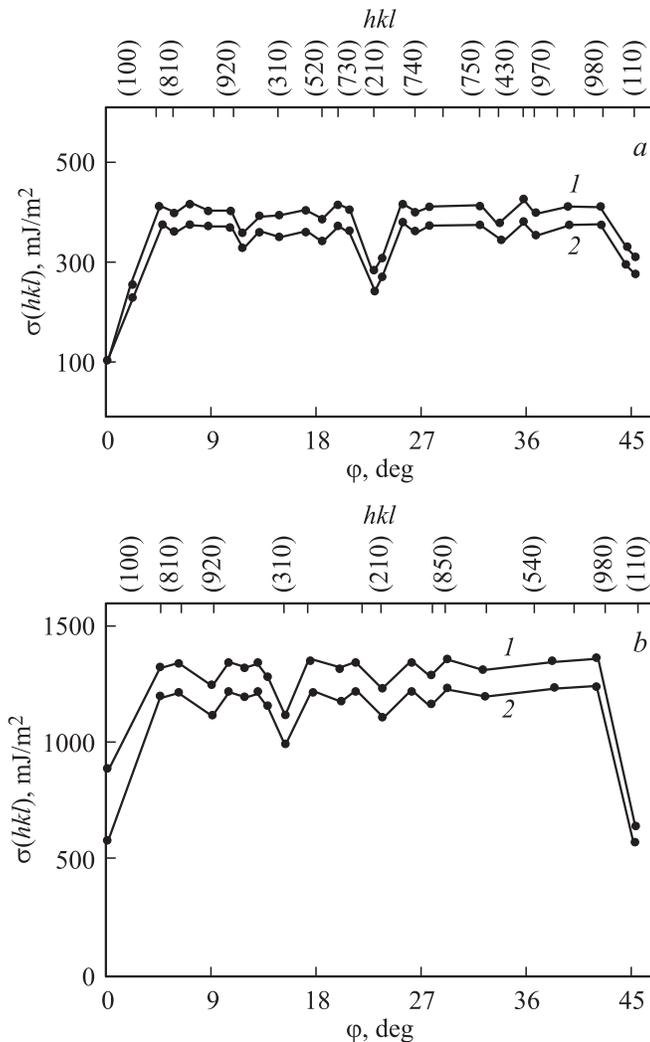


Рис. 1. σ -диаграммы: *a* — β -тория (ОЦК) для [001]-зоны плоскостей (1, 2 — поверхностная энергия при $T = 0$ и 1968 К соответственно); *b* — γ -урана (ОЦК) для $[\bar{1}11]$ -зоны плоскостей (1, 2 — поверхностная энергия при $T = 0$ и 1406 К соответственно).

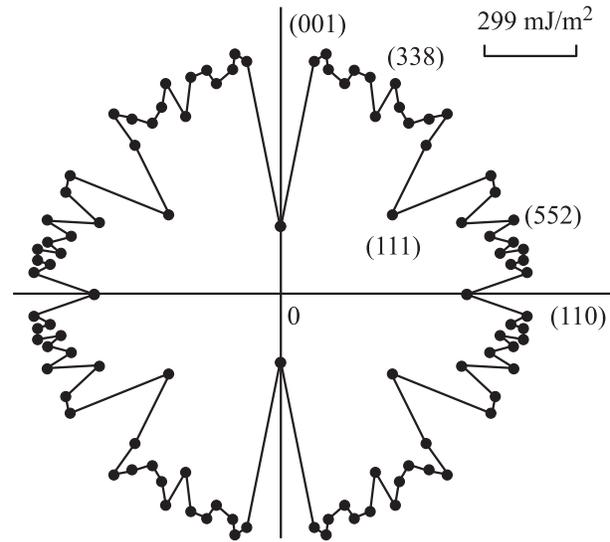


Рис. 2. σ -диаграмма δ -плутония (ГЦК) для $[\bar{1}10]$ -зоны плоскостей при $T = 726$ К.

тиния, урана и плутония, т.е. происходит сглаживание анизотропии ПЭ, а у δ -плутония она увеличивается всего на 0.1%.

Полученные нами величины ПЭ и температурного коэффициента ПЭ граней кристаллов актинидов удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными σ , $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{exp}}^L$ [2,3] и теоретическими $-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{theor}}^L$ [6,7] значениями ПЭ и температурного коэффициента ПЭ этих металлов в жидком состоянии.

3. Выводы

1) Рассчитаны значения ПЭ граней при температуре 0 К и предельных температурах существования полиморфных фаз легких актинидов с кубическими структурами.

2) Проведена оценка температурной зависимости анизотропии ПЭ полиморфных фаз 5f-металлов с ОЦК- и ГЦК-структурами. Температурные коэффициенты ПЭ граней с большими и малыми индексами Миллера отрицательны и невелики.

3) Температурный коэффициент ПЭ δ -фазы плутония положителен. С увеличением температуры ПЭ δ -фазы плутония повышается на 1–3%.

4) Показано, что температурный вклад не изменяет качественную картину анизотропии ПЭ. Повышение температуры сглаживает анизотропию ПЭ полиморфных фаз актинидов, за исключением δ -плутония, у которого анизотропия ПЭ практически не изменяется.

5) Полученные нами значения ПЭ и температурного коэффициента ПЭ удовлетворительно согласуются с теоретическими и экспериментальными данными для жидких металлов.

Список литературы

- [1] Б.Б. Алчагиров, С.Н. Задумкин, М.Б. Коков, Б.Х. Унежев, Х.Б. Хоконов. *Металлы* **3**, 81 (1979).
- [2] M.A. McClelland, J.S. Sze. *Surf. Sci.* **330**, 3, 313 (1995).
- [3] V.C. Allen. *Liquid metals* / Eds S.Z. Beer, M. Dekker, Inc., N. Y. (1972). P. 161.
- [4] С.Н. Задумкин, И.Г. Шебзухова. *ФММ* **28**, 3, 434 (1969).
- [5] Л.М. Шестопапов. В сб.: *Физика твердого тела*. Наука, М.–Л. (1959). Т. 1. С. 233.
- [6] М.П. Дохов, С.Н. Задумкин. В сб.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах* / Отв. ред. С.Н. Задумкин. Кабард.-Балкар. кн. изд-во, Нальчик (1965). С. 119.
- [7] С.Н. Задумкин. Там же. С. 12.