

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 5*f*-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 м² 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 $T = 0$ 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-

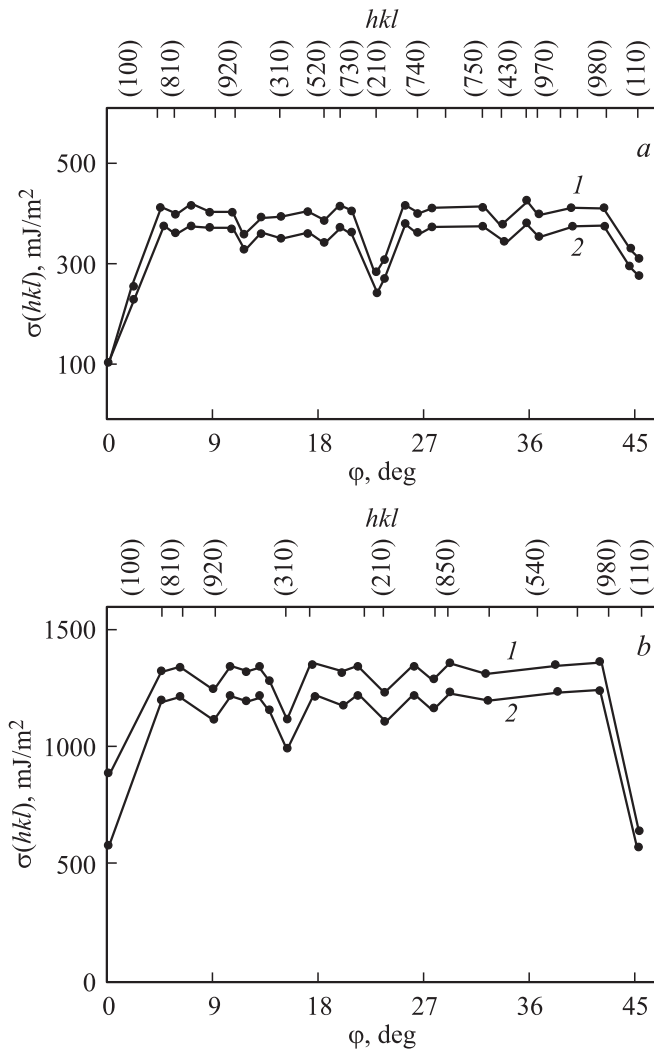


Рис. 1. σ -диаграммы: *a* — β -тория (ОЦК) для [001]-зоны плоскостей (1, 2 — поверхностная энергия при $T = 0$ и 1968 К соответственно); *b* — γ -урана (ОЦК) для $[\bar{1}11]$ -зоны плоскостей (1, 2 — поверхностная энергия при $T = 0$ и 1406 К соответственно).

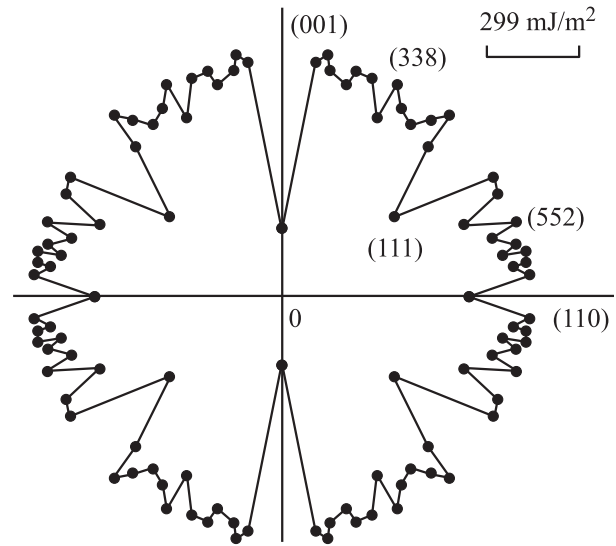


Рис. 2. σ -диаграмма δ -плутония (ГЦК) для $[\bar{1}10]$ -зоны плоскостей при $T = 726$ К.

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.