

УДК 538.953

ВЛИЯНИЕ ФОНОННОГО АНГАРМОНИЗМА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ТРАНСУРАНОВЫХ МЕТАЛЛОВ (ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ)

Оськина В.А., Повзнер А.А., Филанович А.Н., Волков А.Г., Зайцева Н.А., Ноговицына Т.А., Кабилова Л.Р., Шумихина К.А.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, e-mail: v.a.oskina@gmail.com, a.a.povzner@ustu.ru

Исследуется влияние тепловых колебаний кристаллической решетки на формирование теплофизических свойств трансурановых металлов. В рамках самосогласованной термодинамической модели развивается итерационная схема расчета термодинамических характеристик, основанная на методе последовательных приближений. Полученные значения модулей всестороннего сжатия, теплоемкостей, линейных коэффициентов теплового расширения хорошо коррелируют с экспериментальными данными при температуре $T = 300$ К. На основе выполненного самосогласованного анализа термодинамических свойств кристаллической решетки трансурановых металлов и сплавов найдены параметры Грюнайзена, характеризующие влияние ангармонизма на рассматриваемые свойства. Получено, что в области комнатных температур максимальный решеточный ангармонизм демонстрирует α -плутоний. Возрастание коэффициента теплового расширения у нептуния также связано с ангармонизмом. Согласно проведенным оценкам температурных зависимостей теплофизических параметров, для америция характерен относительно слабый (по сравнению с нептунием и плутонием) решеточный ангармонизм, что согласуется с наблюдаемым вкладом фононного ангармонизма в теплоемкость и подтверждается достаточно низким значением решеточного параметра Грюнайзена. Тот же вывод делается и для кюрия.

Ключевые слова: фононный ангармонизм, актиниды, трансурановые элементы, решеточные свойства

INFLUENCE OF THE PHONON ANHARMONICITY ON THERMOPHYSICAL AND ELASTIC PROPERTIES OF TRANSURANIUM METALS (AT ROOM TEMPERATURE)

Oskina V.A., Povzner A.A., Filanovich A.N., Volkov A.G., Zaytseva N.A., Nogovitsyna T.A., Kabirova L.R., Shumikhina K.A.

Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, e-mail: v.a.oskina@gmail.com, a.a.povzner@ustu.ru

In this paper it is investigated the influence of thermal oscillations of the crystal lattice on the formation of thermo-physical properties of transuranium metals. In the self-consistent thermodynamic model develops iterative scheme for calculating the thermodynamic characteristics, based on the method of successive approximations. The obtained values of the bulk modulus, heat capacity, linear coefficients of thermal expansion are in a good correlation with the experimental data at temperature $T = 300$ K. On the basis of a self-consistent analysis of the thermodynamic properties of the crystal lattice transuranium metals and alloys it is found that the Gruneisen parameters, which characterize the anharmonicity effects on the properties under consideration. It was found that at room temperatures the maximum lattice anharmonicity shows α -plutonium. Increase in the coefficient of thermal expansion for neptunium is also associated with anharmonicity. According to our estimates of temperature dependent thermodynamic parameters, americium is characterized by a relatively weak (compared with neptunium and plutonium) lattice anharmonicity, which is consistent with the observed phonon anharmonicity contribution to the heat capacity and confirmed by its relatively low value of the lattice Gruneisen parameter. The same conclusion is also made for curium.

Keywords: phonon anharmonicity, actinides, lattice properties, transuranium elements

Выяснение природы формирования термодинамических свойств кристаллической решетки трансурановых металлов имеет принципиально важное научное и практическое значение. При этом имеющаяся экспериментальная информация об этих свойствах явно недостаточна. Так, экспериментальные данные о коэффициенте теплового расширения (КТР) и модуле всестороннего сжатия америция (МВС) ограничены по значениям температуры и известны только для изотопа ^{243}Am [5, 9, 7]. Та же ситуация наблюдается и для нептуния [6, 8, 10], для которого извест-

ны значения модуля всестороннего сжатия при $T = 77$ К (129,4 ГПа) и $T = 289$ К (112,0 ГПа) [8], а объёмный коэффициент теплового расширения был определен в интервале температур от 100 до 500 К [3]. Более разнообразны и обширны данные по α - и δ -плутонию. В литературе представлены теплофизические параметры этих веществ в широком интервале температур (от гелиевых температур до температур плавления) [4]. Кюрий также является малоизученным металлом, для которого экспериментальных значений по МВС практически нет, а данные по КТР ограничены двумя

значениями для $T = 195 \text{ K}$ ($3,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $T = 300 \text{ K}$ [11].

В связи с этим представляет интерес моделирование теплофизических свойств трансурановых актинидов, которое позволяет прогнозировать оценочные значения рассматриваемых свойств исследуемых металлов, а также определять возможную роль в формировании теплофизических свойств их фононной подсистемы.

При построении термодинамической модели для описания решеточных составляющих свойств трансурановых актинидов следует учитывать возможное влияние на них фононного ангармонизма. Ангармонизм фононов существенным образом влияет на температурные зависимости термодинамических функций, особенно в области повышенных температур, и может привести

к ряду эффектов, не находящих объяснения в рамках теории Дебая–Грюнайзена.

Молярный термодинамический потенциал (ТДП) Гиббса в рамках рассматриваемой модели представляется в виде суммы $\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph} + \Phi_{el}$, здесь Φ_0 – «постоянная» часть потенциала, не зависящая от температуры; $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\theta, T)$ – фононная часть ТДП, описываемая выражением [12]:

$$\Phi_{ph} = 3R(3/8\theta + T\varphi(z)), \quad (1)$$

в котором T – температура, θ – температура Дебая, $z = \theta/T$, $\varphi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$, а $D(z)$ – стандартная функция Дебая; $\Phi_{el} = \Phi_{el}(T)$ – составляющая ТДП, связанная с электронной подсистемой.

Кроме того, в соответствии с (1) имеем следующее выражение для решеточной составляющей теплоемкости:

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = 3R \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_p \right]^2 - T \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial T^2} \right)_p \right\}, \quad (2)$$

где $C_{VR}(z)$ – стандартная дебаевская теплоемкость, нормированная на $3R$, $D(z)$ – функция Дебая, а температура Дебая, вообще говоря, зависит от внешней температуры.

Выражения для линейного коэффициента α теплового расширения (ЛКТР) и модуля K всестороннего сжатия (МВС), получаемые в таком подходе на основе фононного вклада ТДП (1), имеют вид:

$$\alpha = -\frac{R\theta\gamma_\theta}{VK} \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{T}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_p \right] \frac{1}{\theta} + \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\gamma_\theta} \left(\frac{\partial \gamma_\theta}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{B} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_p \right] \right\}, \quad (3)$$

$$K = K_0 + K_p = K_0 + \frac{3R}{V} \left\{ \frac{3}{8} \gamma_\theta^* \theta - T \left[\gamma_\theta^2 \cdot C_{VR}(\theta/T) - \gamma_\theta^* \cdot D(\theta/T) \right] \right\}. \quad (4)$$

Входящие в (3) и (4) параметры γ_θ и γ_θ^* представляют собой обобщенные параметры Грюнайзена, а температура Дебая рассчитывается по формуле:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A^2)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Xi^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (5)$$

где m – молярная масса; K – модуль всестороннего сжатия (МВС); V – молярный объем; \hbar , k_B , N_A – постоянные Планка, Больцмана и Авогадро, а Ξ – вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ , который характеризует отношение модуля сдвига G к модулю всестороннего сжатия K .

Для устранения принципиальных внутренних противоречий дебаевской модели в ее традиционной интерпретации эффективной является самосогласованная итераци-

онная схема расчета термодинамических характеристик, которая может быть реализована численно методом последовательных приближений. Учет не идеальности фононного спектра выражается через значение $\theta(T)$ в рамках обобщенной модели Дебая [2].

Этапы вычисления состоят из ряда приближений: затравочного, нулевого, первого и последующих. Для проведения затравочных расчетов задаются начальные значения термодинамических параметров, которые впоследствии будут варьироваться: V_0 , K_0 , γ_θ , γ_θ^* . Строго говоря, ни один из параметров не является свободным, так как они могут быть измерены. Это позволяет вычислить затравочные значения усредненной и парциальных температур Дебая θ_0 , θ_{01} , θ_{02} , плотности ρ_0 , усредненных значений обобщенных $\gamma_{\theta 0}$ – параметров Грюнайзена.

В нулевом приближении ($n = 0$) вычисленные затравочные значения указанных выше параметров позволяют провести полноценное вычисление в приближении постоянства температуры Дебая $\theta = \theta(T)$, температурных зависимостей $V(T)$, $K(T)$, $\rho(T)$ в выбранном узком интервале температур вблизи комнатной температуры. Исходя из этого, становится возможным вычисление температурных зависимостей $\theta(T)$, $\theta_i(T)$, $\theta_j(T)$, а также соответствующих температурных производных. Затем вычисляются усредненные значения γ_θ – параметров Грюнайзена, откуда определяются оставшиеся термодинамические параметры $C(T)$ и $\alpha(T)$ в данном приближении.

В первом и последующих приближениях ($n = 1, 2, \dots$) расчеты организуются таким же образом, как и в нулевом приближении, с той лишь разницей, что счет ведется с учетом зависимости $\theta(T)$. Итерационный самосогласующийся процесс может быть прерван по некоторому произвольно заданному условию, например, после того, как разница в величине θ в двух последовательных приближениях становится менее 0,01 К. Как показывают расчеты, для этого достаточно первых трех-пяти приближений [1].

Организовав описанным выше образом итерационный процесс, программно варьи-

руя затравочные параметры и добиваясь наименьшего среднеквадратичного отклонения между имеющимися экспериментальными данными и соответствующими расчетными значениями термодинамических параметров, можно получить взаимосогласованные значения всего комплекса физических величин, определяющих термодинамику исследуемого твердого тела. Важно отметить, что ввиду самосогласованности выполняемых расчетов может использоваться весь имеющийся набор точек.

В таблице приведены значения фоновой составляющей теплоемкости, линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР), модуля всестороннего сжатия (МВС), плотности и обобщенного параметра Грюнайзена при $T = 300$ К, в скобках указано экспериментальное значение для данных трансурановых актинидов для той же температуры. Необходимо отметить, что обобщенный параметр Грюнайзена первого порядка для температуры Дебая γ_θ с точностью до знака совпадает с известным параметром Грюнайзена твердого тела

$\Gamma = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}$, характеризующего степень ангармоничности решеточных колебаний.

	C_{300} , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\alpha_{300} \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	K_{300} , ГПа	ρ_{300} , кг·м ⁻³	Γ_{300}	$\Gamma_{300} \cdot \alpha_{300} \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹
	Ph (Exp)	Ph (Exp)	Ph (Exp)	Ph (Exp)		
Np	27,04 (29,67)	20,52 (21,31)	118,27 (112,00)	20380 (20378)	2,77	56,66
α -Pu	31,73 (33,86)	65,98 (52,51)	53,00 (53,96)	19475 (19704)	5,22	344,42
δ -Pu	26,69 (30,63)	10,28 (7,44)	33,78 (31,19)	15572 (15590)	0,67	6,47
Am	25,11 (25,50)	6,67 (7,27)	35,99 (36,10)	13667 (13671)	0,51	3,40
Cm	25,02 (28,60)	9,35 (10,07)	34,19 (34,20)	13584 (13460)	0,71	6,64

Роль ангармонизма в теплоемкости очень существенна, что можно проследить на примере α -плутония. Фоновая составляющая без учёта ангармонизма составляет 24,58 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Считая обобщенный параметр $\Gamma_{300} \cdot \alpha_{300}$ обобщенной мерой ангармонизма, можно видеть, что в случае α -плутония данный параметр достигает максимального значения, равного $344,42 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

С ангармонизмом решетки и особенностями упругих свойств δ -плутония тесно связана его решеточная теплоемкость. Однако ранее для выделения решеточных вкладов в теплоемкость в основном использовались либо классическая модель Дебая, например, либо квазиангармоническое приближение с учетом данных по неупругому рассеянию нейтронов и измерению скорости звука в случае сплавов Pu_{0,95}Al_{0,05} [4]. Фоновый ангармонизм здесь также обуславливает повышенное значение ко-

эффициента теплового расширения и модуля всестороннего сжатия нептуния [3], что видно из таблицы.

Согласно проведенным оценкам температурных зависимостей ЛКТР и МВС, для америция характерен относительно слабый (по сравнению с нептунием и плутонием) решеточный ангармонизм. Это согласуется с наблюдаемым вкладом фононного ангармонизма в теплоемкость и подтверждается достаточно низким значением решеточного параметра Грюнайзена америция, который, согласно выполненным расчетам при температуре $T = 300$ К, не превышает 0,51. Тот же вывод можно сделать и для кюрия, хотя параметра Грюнайзена при $T = 300$ К здесь составляет 0,71.

Таким образом, в настоящей работе выполнен самосогласованный анализ термодинамических свойств трансурановых элементов на примере Np, α -Pu, δ -Pu, Am,

Ст с учетом решеточного ангармонизма. Одной из важных причин формирования ангармонизма являются дефекты кристаллической решетки, возникающие вследствие радиоактивного распада трансурановых элементов. Отдельной важной задачей также является исследование электронных вкладов в теплофизические свойства рассматриваемых веществ, особенно в области низких (по сравнению с температурой Дебая) температур.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.A18.21.0737.

Список литературы

1. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. Описание термодинамических свойств неметаллического твердого тела в рамках самосогласованного термодинамического подхода (на примере германия) // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 7.
2. Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. Влияние фоновонного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного δ -плутония // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, Вып. 9. – С. 1672–1678.
3. Cort B. Thermal expansion of neptunium // J. Less-Comm. Met. – 1987. – Vol. 135. – P. 13-17
4. Graf M.J., Lookman T., Wills J.M., Wallace D.C., Lashley J.C. Strong electron-phonon coupling in delta-phase stabilized Pu // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – 045135.
5. Hall R.O.A., Lee J.A., Mortimer M.J., et al. Thermodynamic functions of Americium metal // J. Low Temp. Phys. – 1980. – Vol. 41. – P. 397.
6. Lee J.A., Mendelssohn K., F.R.S., et al. Specific heats of plutonium and neptunium // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1987. – Vol. 317. – P. 303.
7. Mechanical properties of α -neptunium hardness and elastic moduli // Plutonium 1975 and other actinides. Proc. 5th Int. Conf. – Baden Baden, 1975, – Amster, – 1976. – P. 679.
8. McWhan D.B., Cunningham B.B. et al. Crystal Structure, Thermal Expansion and Melting Point of Americium Metal // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1962. – Vol. 24. – P. 1025.
9. Muller W., Schenkel R., Schmidt H.E., et al. The electrical resistivity and specific heat of americium metal // J. Low Temp. Phys. – 1978. – Vol. 30. – P. 561.
10. Sandenaw T. A. Heat-Capacity Behavior of Impure Neptunium Metal Below 320 K // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – Vol. 26. – P. 1075.
11. Seleznev A.G., Radchenko V.M., Shushakov V.D. et al. Preparation of rare metallic actinides and investigation of their crystal structure // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 1990. – Vol. 143. – № 1. – P. 253–259.
12. Volkov A.G., Povzner A.A., Filanovich A.N. The Peculiarities of Americium Electronic Structure and Magnetic Susceptibility // J Supercond Nov Magn. – 2013. – Vol. 1. – DOI 10.1007/s10948-012-1935-0.

References

1. Bodryakov V.Y., Povzner A.A.. Description of the thermodynamic properties of non-metallic solids in the self-consistent thermodynamic approach (in example of germanium) // Phys. Of Solid State 2003. Vol. 45. Issue. 7.
2. Povzner A.A., Volkov A.G., Filanovich A.N. Effect of the phonon and magnetic anharmonicity on the thermal and elastic properties of nearly magnetic delta-plutonium // Phys. Of Solid State 2011. Vol. 53. Issue. 9. pp. 1672–1678.
3. Cort B. Thermal expansion of neptunium // J. Less-Comm. Met. 1987. Vol. 135. pp. 13–17
4. Graf M.J., Lookman T., Wills J.M., Wallace D.C., Lashley J.C. Strong electron-phonon coupling in delta-phase stabilized Pu // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. 045135.
5. Hall R.O.A., Lee J.A., Mortimer M.J., et al. Thermodynamic functions of Americium metal // J. Low Temp. Phys. 1980. Vol. 41. pp. 397.
6. Lee J.A., Mendelssohn K., F.R.S., et al. Specific heats of plutonium and neptunium // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1987. Vol. 317. pp. 303.
7. Mechanical properties of α -neptunium hardness and elastic moduli // Plutonium 1975 and other actinides. Proc. 5th Int. Conf. Baden Baden, 1975, Amster, 1976. pp. 679.
8. McWhan D.B., Cunningham B.B. et al. Crystal Structure, Thermal Expansion and Melting Point of Americium Metal // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. pp. 1025.
9. Muller W., Schenkel R., Schmidt H.E., et al. The electrical resistivity and specific heat of americium metal // J. Low Temp. Phys. 1978. Vol. 30. pp. 561.
10. Sandenaw T. A. Heat-Capacity Behavior of Impure Neptunium Metal Below 320 K // J. Phys. Chem. Solids 1965. Vol. 26. pp. 1075.
11. Seleznev A.G., Radchenko V.M., Shushakov V.D. et al. Preparation of rare metallic actinides and investigation of their crystal structure // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 1990. Vol. 143. no. 1. pp. 253–259.
12. Volkov A.G., Povzner A.A., Filanovich A.N. The Peculiarities of Americium Electronic Structure and Magnetic Susceptibility // J Supercond Nov Magn. 2013. Vol. 1. DOI 10.1007/s10948-012-1935-0.

Рецензенты:

Чикова О.А., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой технологии, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет», г. Екатеринбург;

Сидоренко Ф.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Работа поступила в редакцию 18.06.2013.