

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ УРАФ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев

НИИЦ «Курчатовский институт» Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Государственный научный центр Российской Федерации - Институт Теоретической и
Экспериментальной Физики». ФГБУ «ГНЦ РФ – ИТЭФ»

e-mail: eugene.prokorev.ru

По параметрам углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) (см. формулы ((1), (2)) [1] (I_p – доля параболической составляющей в спектре УРАФ; θ_p – угол пересечения параболической составляющей спектра УРАФ с осью абсцисс) определены электронные свойства ряда переходных металлов, характеризуемых параметрами: (N_p – концентрация электронов в зоне проводимости; E_f – энергия Ферми; N_A – концентрация атомов металла, Z – число валентных электронов, приходящихся на один атом).

$$N_p = 4,6 \cdot 10^{21} (E_f)^{3/2} \quad (1)$$

$$E_f = 0,256 \cdot \theta_p^2 \quad (2)$$

В таблице работы [2] приведены эти данные по электронным свойствами чистых металлов. Для переходных металлов наблюдается четкая корреляция температуры плавления с числом неспаренных d-электронов (помечены желтым). Чем больше этих (неспаренных) электронов тем выше температура плавления. Корреляции с общим числом d-электронов нет. Так у меди (3d -электроны), палладия (4d -электроны), золота (5d -электроны) оболочки с d-электронами заполнены полностью, а температуры самые низкие в своих рядах. Обращают на себя внимание технеций, вольфрам и рений. У технеция в разных справочниках приводится разная конфигурация внешней электронной оболочки 4d65s1 (4d55s2). На наш взгляд в этом случае более правильной будет конфигурация с шестью d-электронами. Если такого рода рассуждения правильны, то у вольфрама оболочка должна быть 4f145d56S1, а у рения 4f145d66S1. Нам кажется, что неспаренные d-электроны характеризуют склонность металлов к образованию ковалентных связей, которые более сильные чем металлические связи. Этот процесс образования таких связей имеет вероятнее всего активационный характер. Эти свойства и определяют увеличение температуры плавления с ростом числа неспаренных d-электронов. В литературе ссылок

на подобное объяснение мы не нашли. Эти эффекты также могут объяснять наличие возможных модифицированных хрупко-вязких переходов типа Иоффе-Давиденкова и др. [3,4] в конструкционных материалах (металлах и сплавах) в условиях облучения их нейтронами при повышенных температурах [3]. Температура хрупко-вязкого перехода Иоффе чувствительна к содержанию примесей (особенно примесей внедрения в о. ц. к. металлах) и структуре материала.(!) Особо важным является хрупкое разрушение в тех случаях, когда оно происходит при достаточно высоких температурах (комнатной и выше). Действительно, облучение металлов и сплавов нейтронами при температурах ниже $0,3 T_m$, где T_m - температура плавления, повышает их прочность в результате образования радиационных нарушений и дефектов, являющихся препятствием для движения дислокаций, но при этом радиация существенно, а при больших дозах катастрофически ухудшает их деформационные и пластические свойства. Это обстоятельство (радиационная хрупкость) ограничивает эксплуатационный ресурс многих сплавов, используемых в ядерной энергетике: с ростом дозы облучения чувствительность сплавов к ударным нагрузкам возрастает.

В наших экспериментах с реакторными сталями было обнаружено, что концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается с увеличением флюенса нейтронов. При больших флюенсах каждый атом испытывает несколько смещений и, вероятно, новая конфигурация сопровождается образованием новых ковалентных связей, что возможно и приводит к увеличению температуры хрупко-вязкого перехода. В классическом хрупко-вязком переходе Иоффе такого типа явление наблюдается при понижении температуры [3].

В первой части таблицы также приведены металлы от индия до алюминия, с которыми мы работали. У этих металлов на внешней оболочке есть только S-электроны и Р-электроны. Эти металлы отдают все внешние электроны в зону проводимости и у них между атомами существует только металлическая связь. Температуры плавления у этих металлов очень низкие - много ниже температуры плавления переходных металлов. В правой части таблицы приведены параметры аннигиляционных спектров. Здесь также видно, что параболическая составляющая спектра уменьшается с ростом температуры плавления. Работы в этом направлении продолжаются.

Таблица

Электронные свойства чистых металлов

Металл	Электронная оболочка	Ориентация спинов электронов d-оболочки	Температура плавления (°C)	$N_p \times 10^{22}$ расчет	$N_p \times 10^{22}$ exp.	E_f , эВ exp.	$N_A \times 10^{22}$	Z exp.	Z расчет	I_p (%)
In	$4d^{10}5s^25p^1$		156	11,50	11,4	8,5	3,80	3	3	56
Sn	$4d^{10}5s^25p^2$		232	14,80	13,8	9,6	3,70	3,7	4	64
Bi	$5d^{10}6s^26p^3$		271	14,10	12,9	9,2	2,80	4,6	5	55
Pb	$5d^{10}6s^26p^2$		328	13,20	10,5	8,0	3,30	3,2	4	41
Zn	$3d^{10}4s^2$		420	13,10	11,9	8,7	6,57	1,8	2	45
Mg	$2s^22p^63s^2$		649	8,60	9,4	7,5	4,30	2,18	2	72
Al	$3s^23p^1$		660	18,10	18,8	11,6	6,0	3,13	3	69
Sc	$3d^14s^2$	↑	1541	8,0					2	
Ti	$3d^24s^2$	↑ ↑	1660	11,4	15,3	10,3	5,7	2,68	2	16,2
V	$3d^34s^2$	↑ ↑ ↑	1887	14,45	8,0	6,7	7,2	1,1	2	2
Cr	$3d^54s^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1857	8,3	11,3	8,5	8,3	1,36	1	9,2
Mn	$3d^54s^2$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1962	15,8					2	
Fe	$3d^64s^2$	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	1540	17,0	9,0	7,3	8,50	1,05	2	12,4
Co	$3d^74s^2$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	1495	18,2					2	
Ni	$3d^84s^2$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	1453	18,26	8,2	6,8	9,13	1,0	2	17,8
Cu	$3d^{10}4s^1$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	1084	8,50	10,3	8,0	8,50	1,2	1	38
Y	$4d^15s^2$	↑	1522	6,06					2	
Zr	$4d^25s^2$	↑ ↑	1852	8,58					2	
Nb	$4d^45s^1$	↑ ↑ ↑ ↑	2468	5,56					1	
Mo	$4d^55s^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2617	6,41	2,2	2,9	6,4	0,34	1	0,9
Tc	$4d^65s^1 (4d^55s^2)$	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2172	7,07					1	
Rn	$4d^75s^1$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	2061	7,39					1	
Rh	$4d^85s^1$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	1966	7,26					1	
Pd	$4d^{10}$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	1554							
Yb	$4f^{14}6s^2$		824	2,42					2	
Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	↑	1663	3,39					2	
Hf	$4f^{14}5d^26s^2$	↑ ↑	2230	4,49					2	
Ta	$4f^{14}5d^36s^2$	↑ ↑ ↑	2741	5,54					2	
W	$4f^{14}5d^46s^2$	↑ ↑ ↑ ↑	3422	6,32					2	
Re	$4f^{14}5d^56s^2$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3180	6,80					2	
Os	$4f^{14}5d^66s^2$	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	3054	7,15					2	
Ir	$4f^{14}5d^76s^2$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	2174	7,10					2	
Pt	$4f^{14}5d^96s^1$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	1772	6,62					1	
Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	1064	5,91					1	
Hg	$4f^{14}5d^{10}6s^2$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	-39	4,07					2	

Примечание к таблице: N_p - концентрация электронов в зоне проводимости; E_f - энергия Ферми; N_A - концентрация атомов металла, Z - число валентных электронов, приходящихся на один атом; I_p - доля параболической составляющей в спектре углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ); θ_p - угол пересечения параболической составляющей спектра УРАФ с осью абсцисс.

Список литературы

1. В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, В. Кршак, Р. Бурцл, П. Хэнер, А. Земан, О. В. Илюхина, Г. Г. Мясищева, С. П. Тимошенко, Ю. В. Фунтиков, Н. О. Хмелевский. Определение размеров и концентраций нанообъектов в облученных металлах и сплавах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, № 7, с. 30–41.
2. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. Определение методом УРАФ электронных свойств переходных металлов. // Современные материалы и технологии. – 2012. – №3. URL: www.es.rae.ru/mmt/145-470 (дата обращения: 26.03.2012).
3. Г.А.Малыгин. Анализ параметров хрупко-вязкого перехода при ударном нагружении облученных нейтронами металлов и сплавов с ОЦК – решеткой // ФТТ. 2006. Т.48. Вып.9. С.1622-1628. <http://soprotmat.ru/dinamika.htm>, http://www.femto.com.ua/articles/part_2/4487.html <http://www.svarka-lib.com/node/29/print/139.html>
4. С.В. Рогожкин, А.А. Алеев, А.А. Никитин, А.Г. Залужный, А.А. Чернобаева, О.О. Забусов, Д.Ю. Ерак, Исследование тонкой структуры материалов корпусов реакторов ВВЭР-440 после облучения, отжига и повторного облучения, Отраслевой семинар "Физика радиационных повреждений материалов атомной техники", Обнинск, 21 – 23 апреля 2009 г.