

УДК 538.95

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ СВОЙСТВ ДИОКСИДА УРАНА

Ю. С. Нагорнов, Р. Ю. Махмуд-Ахунов, Б. М. Костишко,  
В. Н. Голованов, В. В. Светухин, А. В. Кац  
(Ульяновский ГУ)

При моделировании термических изменений свойств стехиометрического диоксида урана методом молекулярной динамики применен новый подход к выбору потенциала межатомного взаимодействия. В соответствии с теоремой Эренфеста и усредненным по времени потенциалом взаимодействия параметры потенциала в методе выбирались в виде медленно меняющихся температурных зависимостей. Рассчитанные значения постоянной решетки, энтальпии и теплоемкостей при постоянном объеме и давлении с высокой точностью совпадают с экспериментальными данными в широком диапазоне температур от 250 до 3150 К, что подтверждает перспективность данного подхода.

*Ключевые слова:* молекулярная динамика, диоксид урана, моделирование, потенциал.

### Введение

Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для моделирования поведения материалов под облучением [1], поскольку получение экспериментальных данных сопряжено с большими затратами. Несмотря на то, что стехиометрический диоксид урана является наиболее используемым в промышленных реакторах и соответственно экспериментально изученным актинид-оксидным топливом [2], в настоящее время исследование свойств этого материала с помощью метода МД ведется достаточно активно. Так, в работе [3] показано, что процессы миграции и кластеризации вакансий атомов кислорода протекают наиболее активно вблизи границы дислокаций, что является одним из возможных путей формирования микроструктуры оболочки таблетки топлива при выгорании в реакторе. Кроме того, метод МД позволяет исследовать радиационно-стимулированную диффузию [4], динамику фазовых переходов под давлением [5] и многое другое.

Существенным ограничением метода МД является время моделирования, в лучшем случае не превышающее десятка наносекунд. Однако этот недостаток можно преодолеть при исследо-

вании миграционных процессов с помощью приема, называемого методом термически ускоренной динамики [3]. Зная энергию активации процесса, можно перенести данные расчета, полученные для высоких температур, на низкие температуры с одновременным увеличением моделируемого времени на несколько порядков. В связи с этим расчеты для высоких температур становятся особенно актуальными: они позволяют проводить моделирование методом МД для периодов времени до десятков микросекунд.

Для моделирования свойств диоксида урана методом МД используется парный потенциал межатомного взаимодействия с параметрами, определяемыми, как правило, полуэмпирическим методом [6]. Выбор потенциала взаимодействия частиц является наиболее важным этапом построения численной модели и, как правило, вызывает немало дискуссий. Вообще говоря, для нахождения потенциала взаимодействия необходимо решить уравнение Шредингера для рассматриваемой системы частиц. Однако, как показала практика, использование для МД-расчетов потенциалов, получаемых из первых принципов, приводит к отрицательным результатам. Поэтому широкое распространение

получил другой подход — это использование простых модельных потенциалов, вид которых, как правило, основывается на теоретических представлениях о наиболее существенных вкладах в рассматриваемый тип взаимодействия. Параметры потенциалов находятся из сопоставления расчетных и экспериментальных данных. При этом потенциал, оптимизированный по одному свойству, может существенно отличаться от потенциала, оптимизированного по другому свойству. То есть выбор потенциала обосновывается конкретной задачей.

С развитием вычислительной техники потенциалы становятся более сложными, а количество параметров постоянно увеличивается. Например, в работе [7] при моделировании магнитных свойств в потенциале появляются слагаемые, учитывающие электронную плотность для различных спиновых состояний, что должно привести к температурной зависимости параметров потенциала.

В общем случае потенциал взаимодействия можно определить, зная потенциальную энергию атома в каждой точке кристалла. В соответствии с теоремой Эренфеста для среднего состояния механических величин в одномерном случае имеет место квантовое уравнение Ньютона [8]:

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \frac{\partial \bar{U}(x)}{\partial x},$$

где  $\mu$  — масса волнового пакета атома;  $\bar{U}(x)$  — усредненная по времени потенциальная энергия атома в кристалле;  $\bar{x}$  — координата центра тяжести волнового пакета атома в кристалле.

В общем случае после применения правила вычисления среднего значения силы в квантовой механике и разложения в ряд Тейлора по степеням  $\Delta x$  можно получить [8]

$$\frac{\partial \bar{U}(x)}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial x^3} \Delta x^2 + \dots$$

При моделировании методом МД принято пользоваться классическими уравнениями Ньютона, где учитывается только первое слагаемое усредненной силы, в то время как малая величина  $\frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial x^3} \Delta x^2$  также дает вклад в динамику движения. Необходимо заметить, что первое слагаемое будет неизменным, в то время как второе будет расти с ростом температуры и диспер-

сии колебаний атомов и его вклад будет увеличиваться. Именно поэтому в настоящей работе для моделирования термических изменений свойств стехиометрического диоксида урана предлагается использовать потенциал с параметрами, зависящими от температуры. Аналогичный подход был использован авторами работ [8, 9], в которых применялся эффективный потенциал взаимодействия при моделировании сплава AuCd.

## Метод расчета

Моделирование методом МД проводилось в периодических граничных условиях с использованием программного комплекса Moldy [10]. Транслируемая ячейка была выбрана в виде кубического кристалла со структурой флюорита и содержала 768 ионов, или  $4 \times 4 \times 4$  элементарных ячеек. Для всех расчетов шаг интегрирования был выбран 4 фс, радиус обрезания потенциала был равен 1 нм. В зависимости от задачи расчеты велись либо в ансамбле NVE при постоянном объеме и энергии, либо в ансамбле NPT при постоянном давлении и температуре; количество частиц в системе было неизменным в обоих случаях.

Потенциал межатомного взаимодействия был выбран в форме потенциала Борна—Майера, что обеспечило минимальный набор параметров, некоторые из которых взяты в виде кусочно-линейных функций температуры:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i(T) z_j(T) e^2}{r_{ij}} + f_0(T) (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6},$$

где первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию, а второе и третье — потенциалу Борна—Майера [11]. Индексы  $i$  и  $j$  соответствуют кислороду или урану. Значения не зависящих от температуры параметров потенциала были взяты из работы [12].

Для восстановления параметров потенциала  $z_i$  и  $f_0$  были использованы экспериментальные данные по тепловому расширению решетки  $\text{UO}_2$  и изменению энтальпии [13]. Интересно, что полученные по предлагаемой методике значения дробного заряда  $z$  и параметра  $f_0$  имеют две характерные линейные области с переходом из одной в другую при температуре вблизи 2 500 К — температуре перехода в суперион-

ное состояние [14]. Подобранные значения параметров потенциала аппроксимировались линейными зависимостями в каждой области (до и после 2500 К) (рис. 1). Во всех дальнейших расчетах значения параметров вычислялись из полученных кусочно-линейных зависимостей.

Подобная методика введения линейных температурных зависимостей позволяет существенно упростить процедуру подбора параметров потенциала для других материалов. В подтверждение предлагаемой методики расчета можно заметить, что температурное изменение параметров потенциала существенно меньше их абсолютных величин, т. е. проведенный расчет показывает правильность принятого приближения при выборе потенциала.

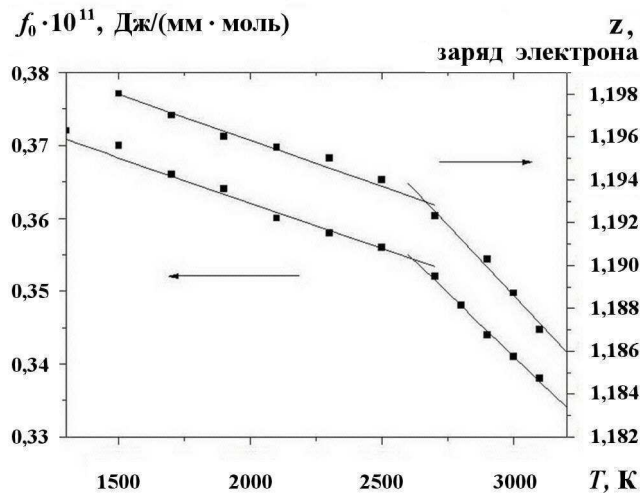


Рис. 1. Зависимости параметра  $f_0$  (внизу) и дробного заряда иона кислорода  $z$  (вверху) от температуры и их кусочно-линейная аппроксимация с переходом вблизи точки 2500 К

### Расчет энтальпии и термического расширения кристалла

Предлагаемая в настоящей работе методика выбора потенциала (далее потенциала NMKG) позволяет рассчитать параметр решетки и энтальпию диоксида урана с достаточной точностью во всем температурном интервале (рис. 2, 3). При этом параметры потенциала NMKG меняются не более чем на 10% (см. рис. 1). Необходимо отметить, что зависимости  $z$  и  $f_0$ , рассчитанные с использованием наиболее

применяемых на сегодняшний день потенциалов, таких как Basak [15], Morelon [16], Yamada [17], существенно отличаются от экспериментальных в диапазоне температур 1500—3150 К; тем более очевидны их отличия для классических потенциалов Agima и Lewis [13]. Поскольку основные расчеты велись для температурного интервала 600—1100 К, этими отклонениями до сих пор пренебрегали. Однако с использованием метода термически ускоренной динамики температурный интервал может быть существенно расширен до области высоких температур.

Интересно, что параметр решетки, рассчитанный с использованием потенциалов Basak и Morelon, совпадает с экспериментальными данными достаточно хорошо (см. рис. 2), но при этом функция энтальпии расходится с экспериментальными данными с ростом температуры (см. рис. 3). Напротив, значения, полученные с использованием потенциала Yamada, дают существенную погрешность при расчете параметра решетки, но при подборе модуля упругости приводят к наиболее точному результату.

Отличие численных и экспериментальных значений вынуждает искать новые подходы, что часто приводит к необоснованному увеличению количества параметров в потенциале [1, 13]. Сегодня только форм потенциалов известно более шести [10], что соответственно приводит к различиям полученных на их основе численных результатов и свидетельствует о неоднозначности метода МД. Предлагаемый в настоящей работе подход позволяет надеяться, что учет температурных зависимостей параметров потенциала, независимо от его выбранной формы, будет приводить к одинаковым численным результатам и точному соответствию известным экспериментальным данным.

Предложенный в настоящей работе подход дает хорошее согласие с экспериментальными значениями во всем диапазоне температур, при этом погрешность расчетов не превышает 0,5% (см. рис. 3). Погрешность расчетов с применением наиболее точных на сегодняшний день потенциалов варьируется от 2 до 17% в зависимости от температуры в диапазоне 1500—3000 К. Необходимо отметить, что получено хорошее согласие двух экспериментальных зависимостей с расчетами на основе потенциала NMKG. Для проверки подбора параметров  $f_0$  и  $z_i$  были проведены дополнительные расчеты теплоемкостей  $C_P$  и  $C_V$ .

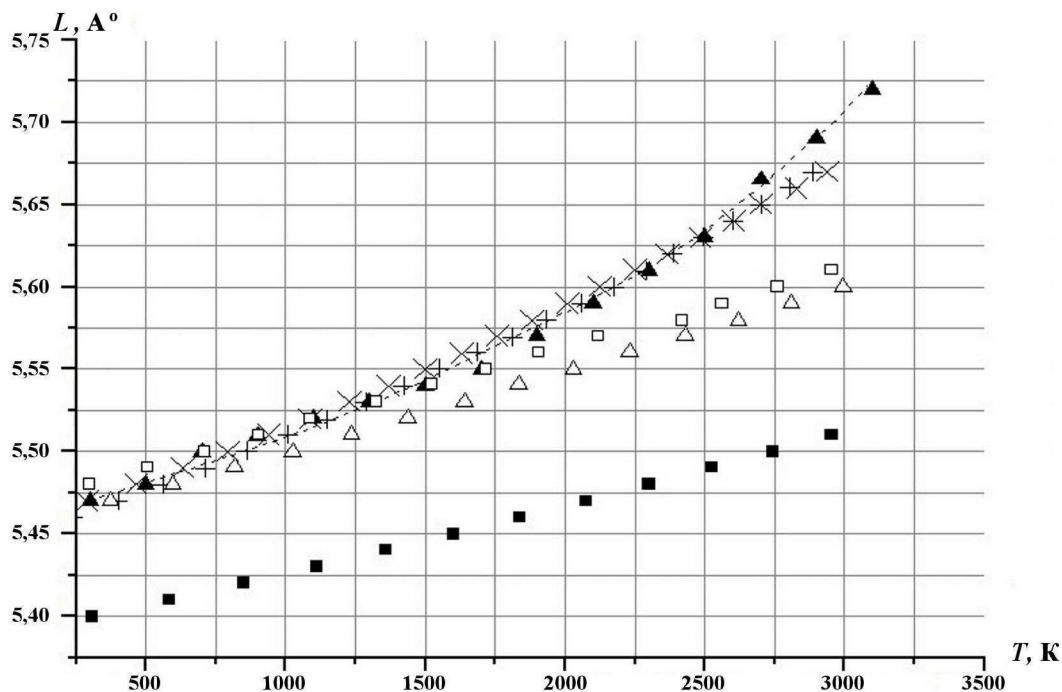


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных температурной зависимости параметра решетки  $UO_2$  с результатами расчетов с использованием предлагаемого потенциала NMKG и других потенциалов [15–17]: - - - эксперимент;  $\blacktriangle$  – расчет с потенциалом NMKG;  $\times$  – расчет с потенциалом Basak;  $+$  – расчет с потенциалом Morelon;  $\square$  – расчет с потенциалом Yamada;  $\triangle$  – расчет с потенциалом Arima;  $\blacksquare$  – расчет с потенциалом Lewis

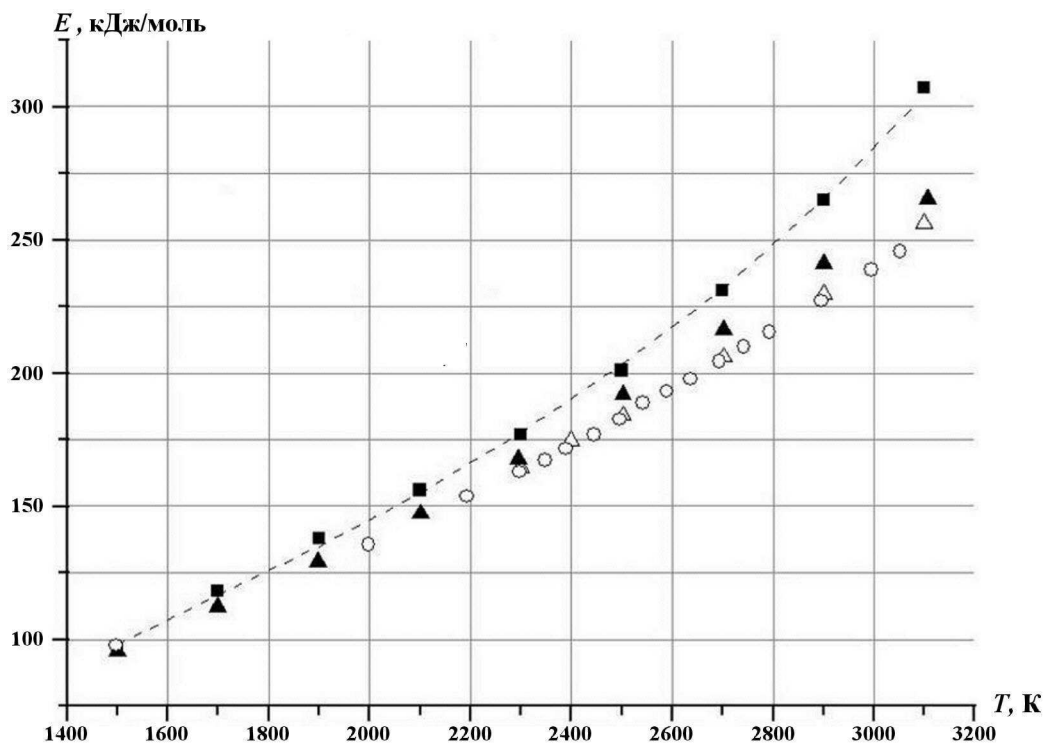


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных температурной зависимости энтальпии с результатами расчетов с использованием предлагаемого потенциала NMKG и других потенциалов [15, 16, 18]: - - - эксперимент;  $\blacksquare$  – расчет с потенциалом NMKG;  $\triangle$  – расчет с потенциалом Basak;  $\blacktriangle$  – расчет с потенциалом Potashnikov;  $\circ$  – расчет с потенциалом Morelon

## Расчет теплоемкостей $C_P$ и $C_V$

Теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме были рассчитаны соответственно в ансамблях NPT и NVE. С этой целью вычисленная зависимость энергии системы атомов от температуры аппроксимировалась функциями в виде полиномов. Затем производная от энергии по температуре вычислялась как производная от полученных полиномов. Как показали расчеты (рис. 4), зависимости, вычисленные с использованием потенциала NMKG, дают хорошее согласие с экспериментальными значениями во всем диапазоне температур в отличие от других потенциалов [13], где погрешность расчетов варьируется в широком интервале 10–90 %.

Необходимо отметить, что в расчетах с более простыми потенциалами, такими как Arima и Lewis [13], получается теплоемкость, линейно зависящая от температуры и меняющаяся в диапазоне 75–85 Дж/(моль · К). Искусственное добавление полиномов 3–5 степени в форму потенциала не отвечает какому-либо физическому процессу, но позволяет получать небольшой перегиб в области 2000 К [13, 16, 17].

Предложенный подход с потенциалом NMKG позволил получить не только соответствующую экспериментальной форму температурных зависимостей теплоемкостей  $C_P$  и  $C_V$ , но и рассчитать их числовые значения с высокой точностью. При этом, несмотря на то, что параметры потенциала подбирались в ансамбле NVE, более высокая точность расчетов была получена в ансамбле NPT для теплоемкости  $C_P$ .

## Расчет модуля упругости

В процессе определения модуля упругости  $\sigma$  погрешность расчетов составляла 20–50 %, что связано с погрешностью определения давления в системе атомов (рис. 5). Поскольку модуль упругости вычислялся в ансамбле NPT и определялся через производную давления по объему на ее линейном участке, внешнее давление задавалось не более 5 ГПа. При этом колебания давления в процессе расчета составляли около 50 % от начального значения, что и обуславливало погрешность вычислений. Несмотря на это, расчет с использованием потенциала NMKG дал результаты, близкие к экспериментальным и сопоставимые по точности с данными других авторов. Интересно, что угол наклона температурных зависимостей модуля упругости, вычис-

ленных на основе потенциалов Yamada и Basak, существенно отличается от экспериментального, более того, эти зависимости имеют скачки и высокий процент "выбросов", что очевидно связано с большой погрешностью расчетов.

Применение большинства потенциалов для расчета модуля упругости приводит к результатам, превышающим экспериментальные значения на 20–40 % при комнатных температурах и на 100–150 % — при температурах выше 2000 К, как, например, при использовании Arima и Lewis [13]. Именно поэтому представляет особый интерес использование потенциала Morelon (см. рис. 5), дающего заниженные значения. При этом расчеты с потенциалом NMKG представляются более близкими к наблюдаемым в эксперименте по двум причинам. Во-первых, ошибка вычислений практически не меняется во всем диапазоне температур, и, возможно, введение температурной зависимости параметров  $c_i$  и  $c_j$  в потенциале NMKG в дальнейшем позволит получить точный расчет модуля упругости. Во-вторых, характер температурной зависимости модуля в целом соответствует поведению реального стехиометрического диоксида урана.

## Заключение

В работе показано, что применение подхода на основе температурной зависимости параметров потенциала межатомного взаимодействия при моделировании свойств диоксида урана позволяет существенно повысить точность расчетов в методе МД. С использованием предлагаемого подхода и потенциала Борна–Майера были рассчитаны температурные зависимости постоянной решетки, энтальпии, теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, а также модуля упругости. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными, что особенно актуально для расчетов в высокотемпературной области, где, по данным других авторов, наблюдается существенное отклонение от эксперимента. Предполагается, что предлагаемый подход позволит убрать неоднозначность расчетов в методе МД.

Авторы благодарят профессора В. М. Журавлева за ценные замечания и обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке гранта "Развитие научного потенциала высшей школы" 2.1.2/5656 и в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг.

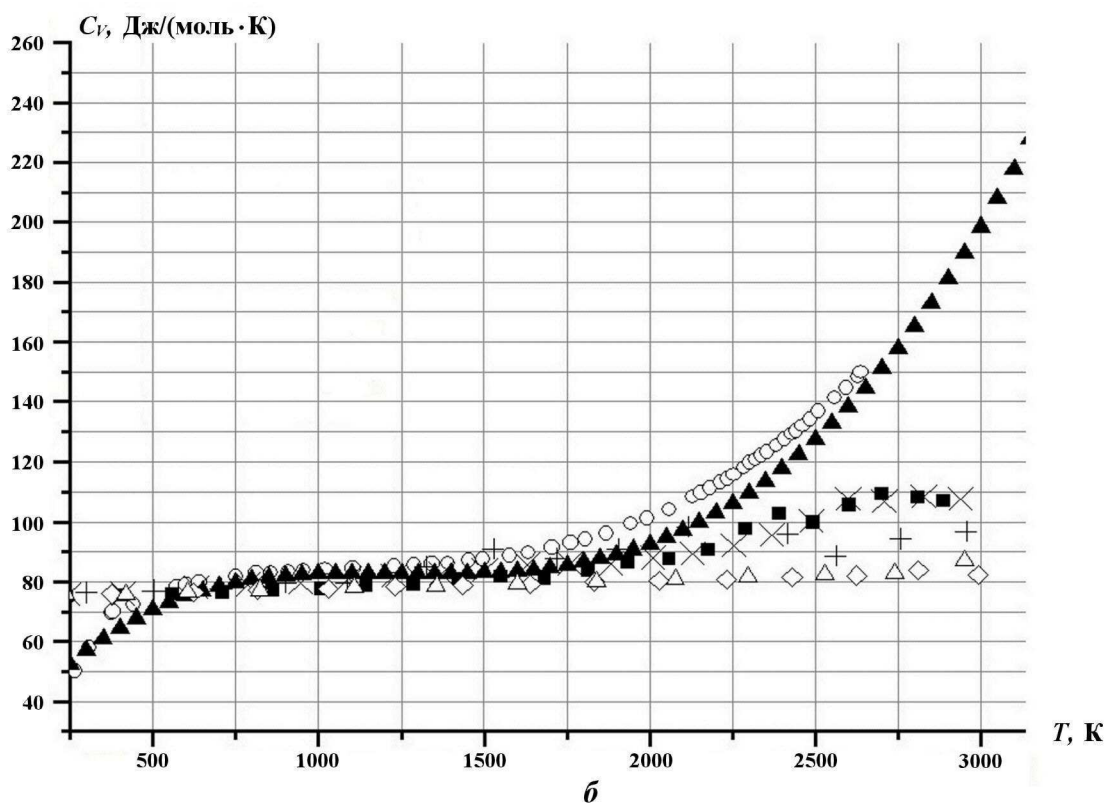
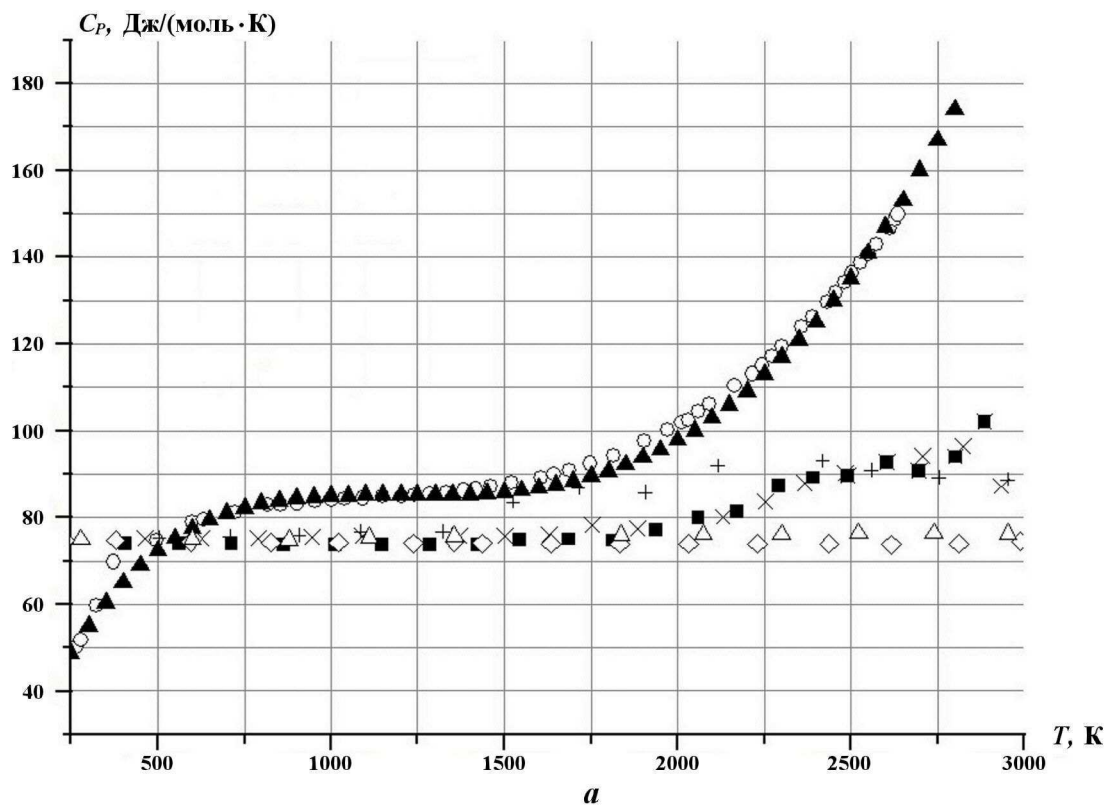


Рис. 4. Зависимости теплоемкости от температуры, вычисленные при постоянном давлении в ансамбле NPT (а) и при постоянном объеме в ансамбле NVE (б) с использованием предлагаемого потенциала NMKG и других потенциалов [15–17]:  $\circ$  — эксперимент;  $\times$  — расчет с потенциалом Basak;  $\blacksquare$  — расчет с потенциалом Morelon;  $+$  — расчет с потенциалом Yamada;  $\blacktriangle$  — расчет с потенциалом NMKG;  $\diamond$  — расчет с потенциалом Arima;  $\triangle$  — расчет с потенциалом Lewis

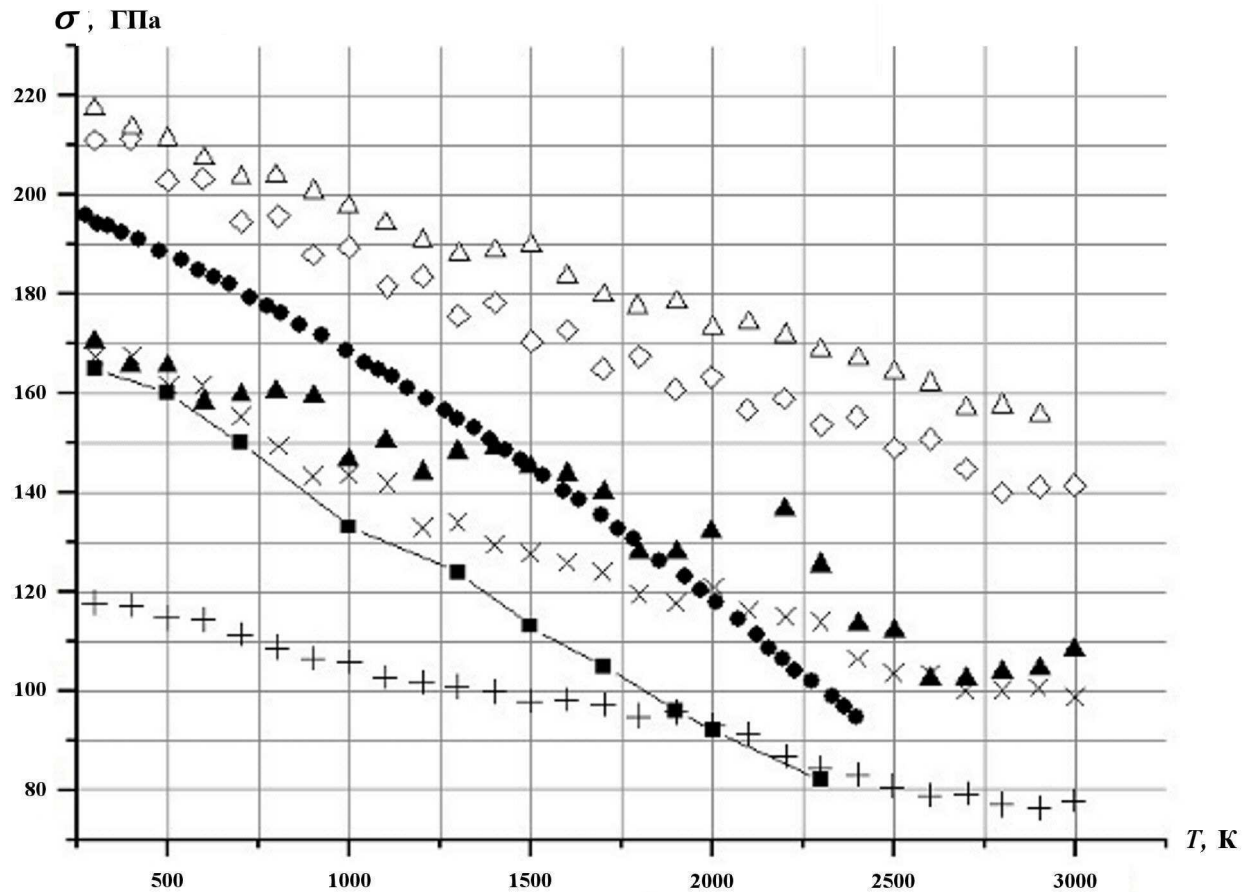


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных температурной зависимости модуля упругости с результатами расчетов с использованием предлагаемого потенциала NMKG и других потенциалов [15–17]: ● — эксперимент; × — расчет с потенциалом Basak; + — расчет с потенциалом Morelon; —■— — расчет с потенциалом NMKG; ▲ — расчет с потенциалом Yamada; ◇ — расчет с потенциалом Arima; △ — расчет с потенциалом Lewis

### Список литературы

1. Tikhonchev M., Svetukhin V., Kadochkin A., Gaganidze E. MD simulation of atomic displacement cascades in Fe-10 at. % Cr binary alloy // J. Nuclear Materials. 2009. Vol. 395. P. 50–57.
2. Маершин А. А. Тепловыделяющие элементы с виброуплотненным оксидным топливом. Дмитровград: ФГУП ГНЦ РФ НИИИАР, 2007.
3. Ichinomiya T., Uberuaga B., Sickafus K. Temperature accelerated dynamics study of migration process of oxygen defects in UO<sub>2</sub> // J. Nuclear Materials. 2009. Vol. 384. P. 315–321.
4. Martin G., Maillard S., Brutzel L., Garcia P., Dorado B., Valot C. A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide // Ibid. Vol. 385. P. 351–357.
5. Desai T. G., Uberuaga B. P., Wolf D. Molecular dynamics study of diffusional creep in nanocrystalline UO<sub>2</sub> // Acta Materialia. 2008. No 56. P. 4489–4497.
6. Методы молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю. М. Товбина. М.: Наука, 1996.
7. Ackland G. Two-band second moment model for transition metals and alloys // J. Nuclear Materials. 2006. Vol. 351. P. 20–27.
8. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
9. Guthikonda V. S., Elliott R. S. An effective interaction potential model for the shape memory alloy AuCd // Continuum Mechanics

- and Thermodynamics. 2009. Vol. 21(4). P. 269–295.
10. *Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M.* Comparison of interatomic potentials for  $\text{UO}_2$ . Part I: Static calculations // *J. Nuclear Materials*. 2007. Vol. 366. P. 161–177.
  11. *Гулд Х., Табочник Я.* Компьютерное моделирование в физике Ч. 1, М.: Мир, 1990.
  12. *Yamasaki S., Arima T., Idemitsu K. et al.* Evaluation of thermal conductivity hyperstoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$  by molecular dynamics simulation // *International J. Thermophysics*. 2007. Vol. 28, No 2. P. 661–673.
  13. *Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M.* Comparison of interatomic potentials for  $\text{UO}_2$  Part II: Molecular dynamics simulations // *Ibid.* 2008. Vol. 376. P. 66–77.
  14. *Молодец А. М., Фортвов В. Е.* Фазовые переходы диоксида урана при высоких температурах и давлении // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 80, № 3. С. 196–199.
  15. *Basak C. B., Sengupta A. K., Kamath H. S.* Classical molecular dynamics simulation of  $\text{UO}_2$  to predict thermophysical properties // *J. Alloys and Comp.* 2003. Vol. 360. P. 210–216.
  16. *Morelon N.-D., Ghaleb D.* A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide // *Phil. Mag.* 2003. Vol. 83. P. 1533–1550.
  17. *Yamada K., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S.* Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics // *J. Alloys and Comp.* 2000. Vol. 307. P. 10–15.
  18. *Поташиников С. И., Боярченко А. С., Некрасов К. А., Купряжкин А. Я.* Молекулярно-динамическое восстановление межчастичных потенциалов в диоксиде урана по тепловому расширению // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 8 (52). С. 43–52.
- Статья поступила в редакцию 11.03.10.
-