

УДК 519.688

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2012

Ю.С. Нагорнов, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник научно-исследовательской части

А.В. Кац, аспирант

Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, (Россия)

Ключевые слова: молекулярная динамика; потенциал; диоксид урана.

Аннотация. В работе предлагается новый подход к выбору межатомных сил взаимодействия при моделировании свойств конденсированных сред методом молекулярной динамики, заключающийся в выборе парных потенциалов в виде медленно меняющихся функций температуры. Производится квантово-механическое обоснование метода и расчеты термодинамических параметров стехиометрического диоксида урана.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод молекулярной динамики (МД) широко применяется для моделирования термодинамических свойств и неравновесных процессов. К сожалению, классический метод МД обладает рядом существенных ограничений. К ним относится невозможность учета изменений в электронной подсистеме кристалла и, соответственно, их влияние на теплоперенос и энергию связи атомов. Кроме этого метод использует уравнения механики Ньютона и противоречит квантовому характеру взаимодействия атомов, который основывается на вероятностном подходе. Методы *ab initio*, в том числе и метод квантовой молекулярной динамики, лишены указанных недостатков, однако применимы только при нулевых температурах и требуют значительных вычислительных мощностей.

В методе МД форма и вид потенциала межатомного взаимодействия постулируются, а затем не зависимо от целей расчета параметры потенциала не меняются. Однако последние работы [1,2], посвященные анализу силы взаимодействия атомов при рассмотрении эффекта Казимира-Полдера и возбуждении электронной подсистемы кристалла при облучении, указывают на зависимость межатомного потенциала от температуры и плотности электронных состояний. При рассмотрении эффекта Казимира в рамках четвертого порядка теории возмущения авторы статьи [1] проводят усреднение энергии взаимодействия по состояниям поля с весовыми коэффициентами, зависящими от температуры. В результате получается линейная температурная зависимость потенциала межатомного взаимодействия.

В работе [2] используется метод МД, основанный на потенциале Финниса-Синклера и модели погруженного атома. При этом для параметризации потенциала в рамках теории функционала электронной плотности ее значение вычисляется в виде разложения:

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2, \quad (1)$$

где f_i представляют собой числа заполнения состояния i , подчиняющиеся статистике Ферми-Дирака, а $\psi_i(r)$ –

волновую функцию электрона в состоянии i . Таким образом, электронная плотность, применяемая в полуэмпирическом потенциале Финниса-Синклера, зависит от температуры и приводит к появлению экспоненциальной зависимости сил межатомного взаимодействия от температуры электронной подсистемы. Необходимо отметить, что МД расчета с применением температурно-зависимого потенциала сделано не было, авторы работы [2] ограничились только процедурой параметризации, что не позволяет оценить предлагаемый подход при сравнении расчетов с экспериментальными данными.

В развитие этой идеи в работе [3] был предложен новый метод, названный молекулярно-статическим инжинирингом. Авторы используют температурную зависимость потенциала в рамках молекулярно-статического моделирования. С этой целью потенциал Леннарда-Джонса записывается в виде функции с параметром решетки кристалла, линейно изменяющегося с температурой:

$$\varphi_T = \varepsilon_T \left[\left(\frac{R_T^{12}}{r} \right) - 2 \left(\frac{R_T^6}{r} \right) \right], \quad (2)$$

где ε_T – параметр, также зависящий от температуры, R_T – параметр решетки при конечной температуре. Полученная зависимость межатомного потенциала от температуры применяется в методе молекулярной статистики, в котором не используются уравнения Ньютона, а для получения расчетных данных находятся энергии кристалла при различных положениях атомов решетки. В частности, таким методом находится состояние с минимальной энергией системы, упругие константы и термомеханические напряжения.

Необходимо отметить, что статическое моделирование обладает значительными ограничениями, в нем не представляется возможным моделирование различных динамических эффектов, таких как радиационные повреждения и каскады, фононный спектр колебаний и многое другое. Поэтому, особый интерес представляет использование температурной зависимости межатомного потенциала при МД моделировании, что до сих пор сделано не было.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Поскольку температурная зависимость потенциала межатомного взаимодействия обосновывалась для каждого частного случая отдельно [1–4], возникает необходимость обобщения. Для этого определим потенциальную энергию атома в кристалле при различных температурах и оценим влияние изменения этой энергии на решение уравнения Ньютона в методе МД. В рамках аппарата квантовой механики в соответствии с теоремой Эренфеста механические величины заменяются соответствующими операторами импульса, силы и координаты [5]. Следствием теорем Эренфеста для среднего по ансамблю состояния механических величин в одномерном случае является квантовое уравнение Ньютона:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = - \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x}, \tag{3}$$

где μ – масса волнового пакета атома, $\overline{U(\bar{x})}$ – усредненная потенциальная энергия атома в кристалле, \bar{x} – центр тяжести волнового пакета в кристалле.

При этом атом представляется в виде волнового пакета, т.е. его волновая функция Ψ отлична от нуля заметным образом лишь в очень малой пространственной области Δx . Если бы среднее значение координаты изменялось согласно классическому уравнению Ньютона и форма пакета не менялась бы, то движение атома или волнового пакета $|\Psi|^2$ можно было бы рассматривать как движение материальной точки, подчиняющейся классической механике, на основе которой построен метод МД. Описание движения атома в рамках квантовой механики

$$\frac{\partial \overline{U}}{\partial x} = - \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} \cdot \int \psi^* \cdot \psi \cdot d\xi - \frac{1}{1!} \cdot \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial x^2} \cdot \int \psi^* \cdot \xi \cdot \psi \cdot d\xi - \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial x^3} \cdot \int \psi^* \cdot \xi^2 \cdot \psi \cdot d\xi - \dots \tag{7}$$

Учитывая условие нормировки, а также определения среднего и дисперсии, получаем:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \cdot \psi \cdot d\xi &= 1, \\ \int \psi^* \cdot \xi \cdot \psi \cdot d\xi &= \int \psi^* \cdot (\bar{x} - x) \cdot \psi \cdot dx = 0, \\ \int \psi^* \cdot \xi^2 \cdot \psi \cdot d\xi &= \int \psi^* \cdot (\bar{x} - x)^2 \cdot \psi \cdot dx = \overline{\Delta x^2}. \end{aligned} \tag{8}$$

В результате квантовое уравнение Ньютона можно записать в виде:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = - \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} = - \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} - \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial x^3} \cdot \overline{\Delta x^2} - \dots \tag{9}$$

Таким образом, чтобы квазиклассическое приближение имело место и молекулярно-динамические расчеты давали корректный результат, необходимо выполнение условия:

$$\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} \gg \frac{1}{2!} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial x^3} \cdot \overline{\Delta x^2} \tag{10}$$

Для того, чтобы состояние частицы совпадало с классическим необходимо также выполнение условия совпадения кинетической энергии с классическим аналогом. Для этого неопределенность в кинетической энергии должна быть много меньше ее среднего значения. С учетом соотношения Гейзенберга это условие можно записать в следующем виде:

$$\frac{\overline{p^2}}{2\mu} \gg \frac{\Delta p^2}{2\mu} \geq \frac{h^2}{8\mu \Delta x^2} \tag{11}$$

Таким образом, квазиклассическое приближение и метод молекулярной динамики будут работать при выполнении условий (10) и (11). Одновременное выполнение обоих этих неравенств происходит при больших кинетических энергиях атомов и плавно меняющихся полях. Видно, что с ростом температуры будет расти

не позволяет этого сделать по двум причинам. Во-первых, волновой пакет расплывается, во-вторых, чтобы движение центра тяжести пакета x совпадало с движением материальной точки в поле $U(x)$, необходимо выполнение условия:

$$\frac{\partial \overline{U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial x} \tag{4}$$

Последнее равенство в общем случае не имеет места и выполняется только при определенных условиях, которые также ограничивают метод молекулярной динамики. По определению среднее значение силы можно определить через оператор $-\frac{\partial \hat{U}}{\partial x}$ [5]:

$$\frac{\partial \overline{U}}{\partial x} = - \int \psi^* \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \psi \cdot dx \tag{5}$$

Положим, что атом за время наблюдения находится вблизи среднего положения и отклоняется на небольшую величину ξ , т.е. $x = \bar{x} + \xi$, тогда

$$\frac{\partial \overline{U}}{\partial x} = - \int \psi^*(\bar{x} + \xi) \cdot \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial x} \cdot \psi(\bar{x} + \xi) \cdot d\xi \tag{6}$$

В кристалле выполняется условие, при котором функция $U(x)$ является достаточно медленно меняющейся функцией переменной x в области, где $|\psi|^2$ заметным образом отлична от нуля. Тогда $\frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial x}$ можно разложить в ряд по степеням ξ . Производя это разложение, получим:

кинетическая энергия и неравенство (11) не будет нарушаться в отличие от условия (10).

Чтобы посмотреть, как с ростом температуры будет меняться дисперсия и выполняться неравенство (10), необходимо привлечь аппарат квантовой статистики. С этой целью для каждого атома кристаллической решетки рассмотрим смешанный ансамбль:

$$\begin{bmatrix} \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 & \dots & \psi_\alpha \\ P_1 & P_2 & P_3 & \dots & P_\alpha \end{bmatrix}, \tag{12}$$

где ψ_α – состояние атома с энергией E_α , P_α – вероятность нахождения атома в состоянии ψ_α . Тогда вероятность нахождения n_s различных независимых частиц в интервале состояний S дается выражением [6]:

$$P(n_s) = P(n_1, n_2, n_3, \dots, n_s, \dots) = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot \dots \cdot P_s \cdot \dots = N! \cdot \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!}, \tag{13}$$

где n_s – число частиц в интервале S, g_s – число одночастичных состояний в интервале S. При этом должны выполняться условия нормировки:

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s = N = const - \text{число частиц в системе}; \tag{14}$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} \epsilon_s \cdot n_s = E = const - \text{энергия системы}; \tag{15}$$

В соответствии со статистикой Максвелла-Больцмана число атомов с энергией ϵ_s и вероятность равны:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT}}} = g_s \cdot e^{-\alpha} \cdot e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}; \tag{16}$$

$$P_s = \frac{n_s}{N} = \frac{g_s \cdot e^{-\alpha} \cdot e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}}{N}. \tag{17}$$

Таким образом, в случае смешанного ансамбля атомов среднее величины f можно получить, вычисляя интеграл:

$$\bar{f} = \int \psi^* \cdot \hat{f} \cdot \psi \cdot dV = \sum_s P_s \int \psi_s^* \cdot \hat{f} \cdot \psi_s \cdot dV = \frac{e^{-\alpha}}{N} \sum_s g_s \cdot e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}} \int \psi_s^* \cdot \hat{f} \cdot \psi_s \cdot dV \quad (18)$$

Следовательно среднее значение дисперсии для смешанного ансамбля можно записать в виде [6]:

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \frac{1}{e^{\alpha} \cdot N} \sum_s g_s \cdot e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}} \int \psi_s^* \cdot (x - \bar{x})^2 \cdot \psi_s \cdot dx, \quad (19)$$

где $\psi_s = \psi_s(x, t)$ - волновая функция атома в состоянии S , N - количество атомов в ансамбле, e^{α} - нормировочный коэффициент, g_s - число одночастичных состояний в интервале состояний S , ϵ_s - энергия атома в состоянии S . Видно, что дисперсия смешанного ансамбля будет существенно зависеть от температуры. Именно поэтому условие (10) с ростом температуры будет выполняться менее строго, что приводит к существенной разнице численных расчетов методом молекулярной динамики и экспериментальных данных. Однако температурную зависимость дисперсии можно учесть, введя эффективный потенциал $U_{eff}(x, T)$, зависящий от температуры как от параметра так, чтобы для каждой температуры T выполнялось уравнение Ньютона:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = - \frac{\partial U_{eff}(\bar{x}, T)}{\partial \bar{x}}, \text{ где}$$

$$\frac{\partial U_{eff}(\bar{x}, T)}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \cdot \frac{1}{e^{\alpha} \cdot N} \sum_s \overline{\Delta x_s^2} \cdot g_s \cdot e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}} + \dots \quad (20)$$

С учетом неравенства (10) на вид потенциала $U_{eff}(x, T)$ накладываются те же ограничения, что и на $U(x)$, а также то, что изменение потенциала с температурой должно быть много меньше исходных абсолютных значений. С учетом выражений (10) и (20) в первом приближении потенциал $U_{eff}(x, T)$ можно взять в виде функции с линейными коэффициентами от температуры, как это было сделано в работе [3], так чтобы температурные изменения имели второй порядок малости по отношению к $U(x)$.

ПРОВЕРКА МЕТОДА

Поскольку эффективность предлагаемого метода можно оценить только при расчетах в широком диапазоне температур, в качестве тестового материала был выбран диоксид урана, имеющий температуру плавления 3150 К.

Моделирование проводилось с использованием программного комплекса DL_POLY [7], при этом граничные условия были периодическими. Транслируемая ячейка была выбрана в виде кубического кристалла со структурой флюорита и содержала 768 ионов или 4x4x4 элементарных ячеек. Для всех расчетов шаг интегрирования был выбран 4 фс, радиус обрезания потенциала был равен 10Å. В зависимости от задачи расчеты велись либо в микроканоническом ансамбле NVE либо в каноническом ансамбле NPT. Потенциал межатомного взаимодействия был выбран в форме потенциала Борна-Майера, что обеспечило минимальный набор параметров, некоторые из которых взяты в виде кусочно-линейных медленноменяющихся функций температуры:

$$U_{eff}(r_{ij}, T) = \frac{z_i(T)z_j(T)e^2}{r_{ij}} + f(T)(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}, \quad (21)$$

где первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию, а второе и третье - потенциалу Борна-Майера [8]. Значения не зависящих от температуры параметров потенциала были взяты из работы [9].

Зависимости дробного заряда кислорода и параметра f от температуры имеют вид:

$$\begin{cases} z(T) = z_0 \left[1 + \alpha \frac{T - T_0}{T_0} \right], \text{ где } \alpha = \begin{cases} 9,61 \cdot 10^{-3}, T < T_0 \\ -2,93 \cdot 10^{-2}, T > T_0 \end{cases}, z_0 = 1,193, T_0 = 2666K \\ f(T) = f_0 \left[1 + \beta \frac{T - T_0}{T_0} \right], \text{ где } \beta = \begin{cases} 9,3 \cdot 10^{-2}, T < T_0' \\ -2,6 \cdot 10^{-1}, T > T_0' \end{cases}, f_0 = 0,354, T_0' = 2627K \end{cases} \quad (22)$$

Предложенная в настоящей работе методика позволяет рассчитать параметр решётки и энтальпию диоксида урана с достаточной точностью во всем температурном интервале (рис.1,2). Необходимо отметить, что эти зависимости, рассчитанные из наиболее применяемых на сегодняшний день потенциалов, таких как Basak [12], Morelon [13], Yamada [14], Поташников [15], Arima [16], Lewis [17] существенно отличаются от экспериментальных в диапазоне температур 1500-3150 К. Поскольку основные расчеты велись для температурного интервала 600-1100К, этими отклонениями до сих пор пренебрегали.

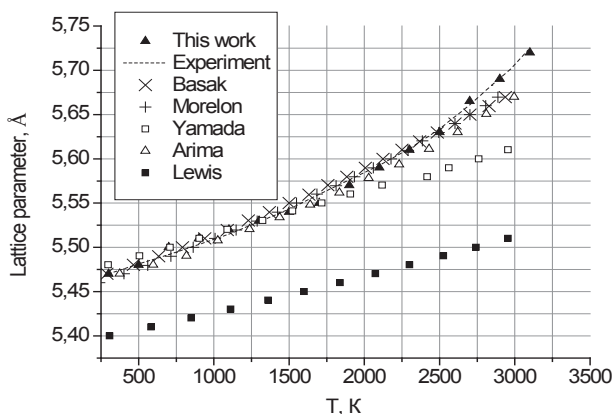


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных температурной зависимости параметра решётки UO2 с данными расчета настоящей работы и с использованием различных потенциалов [12-14,16,17]

Интересно, что параметр решетки, рассчитанный с использованием потенциалов Basak и Morelon, совпадает с экспериментальными данными достаточно хорошо (рис.1), но при этом функция энтальпии расходится с ростом температуры (рис.2). Напротив значения, полученные с использованием потенциала Yamada, дают существенную погрешность при расчете параметра решетки, но при подборе модуля упругости приводят к наиболее точному результату.

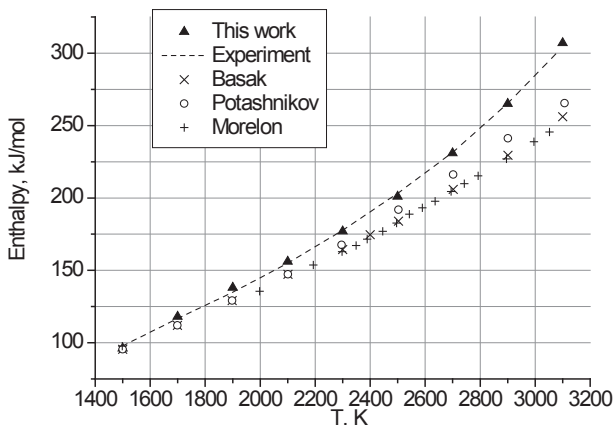


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных температурной зависимости энтальпии с данными расчета настоящей работы и с использованием различных потенциалов [12,13,15]

Отличие численных и экспериментальных значений вынуждает искать новые подходы, в результате чего происходит необоснованное увеличение количества параметров в потенциале [7, 10]. Сегодня только форм потенциалов для диоксида урана известно более 6 [7], что, соответственно, приводит к различиям полученных на их основе численных результатов и экспериментальных данных. Предложенный в настоящей работе подход дает хорошее согласие с экспериментальными значениями во всем диапазоне температур, при этом погрешность расчетов не превышает 0,5% (рис.2). 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 полученное хорошее согласие двух экспериментальных зависимостей с расчетами на основе предложенного потенциала обосновано тем фактом, что в подборе участвовали два параметра $f(T)$ и z_i . Совпадение расчетной температурной зависимости энтальпии с экспериментальными данными позволяет предположить, что будет получено хорошее согласие также и при расчетах теплоемкостей.

ВЫВОДЫ

Согласно предложенному методу, в молекулярно-динамических расчетах свойств твердых тел, потенциал, вне зависимости от его формы, выбирается в виде плавно меняющейся функции температуры. В работе произведено обоснование данного подхода с использованием строгих расчетов на основании теоремы Эренфеста в соответствии с законами квантовой механики. Для проверки состоятельности подхода было проведено моделирование свойств стехиометрического диоксида урана. Сравнение результатов при использовании температурно-зависимого потенциала Борна-Майера с расчетами других авторов показывает очень небольшой выигрыш в точности при невысоких температурах до 1100К. Однако особый интерес представляет более широкий температурный диапазон (до 3150), в котором преимущества расчетов в рамках предложенного подхода становятся особенно заметны. Погрешность расчетов для всех рассмотренных температур составляет не более 0.5% в то время как другие потенциалы дают расхождение с экспериментальными данными от 2%, увеличивающееся с ростом температуры. Таким образом, применение предложенного метода при моделировании свойств диоксида урана позволяет существенно повысить точность, что особенно актуально для расчетов в высокотемпературной области, где при использовании метода классической молекулярной динамики наблюдается существенное отклонение.

Работа финансируется в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (соглашение N 14.В37.21.0222) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-01-00311-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wennerstrom H., Daicic J. and Ninham B.W. Temperature dependence of atom-atom interactions // *Physical Review A*, 1999, V. 60, P. 2581–2584.
- Khakshouri S., Alfè D., and Duffy D.M. Development of an electron-temperature-dependent interatomic potential for molecular dynamics simulation of tungsten under electronic excitation // *Physical Review B*, 2008, V. 78, P. 224304:1–11.
- Subramaniyan A.K. and Sun C.T. Engineering molecular mechanics: an efficient static high temperature molecular simulation technique // *Nanotechnology*, 2008, V. 19, P.285706:1-5.
- Guthikonda V.S., Elliott R.S. An Effective Interaction Potential Model for the Shape Memory Alloy AuCd // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2009, V.21(4), P.269–295.
- Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. -М.: Наука, 1976, 664 с.
- Ярив А. Введение в теорию и приложения квантовой механики. -М.: Мир, 1986, 360 с.
- Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerf M. Comparison of interatomic potentials for UO₂. Part I: Static calculations // *J. Nuclear Materials*, 2007, V. 366, P. 161–177.
- Х. Гулд, Я. Табочник. Компьютерное моделирование в физике Ч.1. -М.: Мир, 1990, 349 с.
- Yamasaki S., Arima T., Idemitsu K. and others. Evaluation of Thermal Conductivity Hyperstoichiometric UO_{2+x} by Molecular Dynamics Simulation // *International Journal of Thermophysics* 2007, V.28, №2, P.661–673.
- Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerf M. Comparison of interatomic potentials for UO₂ Part II : Molecular dynamics simulations // *J. Nuclear Materials*, 2008, V. 376, P. 66–77.
- Молодец А.М., Фортон В.Е. Фазовые переходы диоксида урана при высоких температурах и давлении // *Письма в ЖЭТФ*, 2004, Т. 80, № 3, С. 196–199.
- Basak C.B., Sengupta A.K., Kamath H.S. Classical molecular dynamics simulation of UO₂ to predict thermophysical properties // *J. Alloys and Comp.*, 2003, V. 360, P. 210–216.
- Morelon N.-D., Ghaleb D. A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide // *Phil. Mag.*, 2003, V. 83, P. 1533–1550.
- Yamada K., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics // *J. Alloys and Comp.*, 2000, V. 307, P. 10–15.
- Поташников 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.
- Arima T., Yamasaki S., Inagaki Y. and Idemitsu K. Evaluation of thermal properties of UO₂ and PuO₂ by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000 K // *J. Alloys and Compounds*, 2005, V. 400, Issues 1-2, P. 43–50.
- Lewis G.V. and Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1985, V.18, N 6, P. 1149–1162.
- Ichinomiya T., Uberuaga B., Sickafus K. Temperature accelerated dynamics study of migration process of oxygen defects in UO₂ // *J. Nuclear Materials*, 2009, V. 384, P. 315–321.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, -М.: Наука, 1978, 791 с.

QUANTUM MECHANICAL APPROVAL OF POTENTIAL TEMPERATURE DEPENDENCE IN MOLECULAR DYNAMICS METHOD

© 2012

Yu.S. Nagornov, candidate of physical and mathematical sciences, senior researcher

A.V. Kats, postgraduate student

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: molecular dynamics; potential; uranium dioxide.

Annotation: The article examines a new approach to the choice of interatomic interaction forces in the simulation of condensed media by the method of molecular dynamics, based on selection of the pair potential in the form of slightly varying function of temperature. We propose a quantum-mechanical approval of the method and calculations of parameters of stoichiometric uranium dioxide.

УДК 519.688

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА УРАНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2012

Ю.С. Нагорнов, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник научно-исследовательской части

А.В. Кац, аспирант

Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, (Россия)

Ключевые слова: молекулярная динамика, фазовый переход, диоксид урана.

Аннотация: В работе производится анализ температурных зависимостей структурного фактора и энтальпии бесконечного кристалла и нанокристаллов диоксида урана различного размера полученных при моделировании методом молекулярной динамики. При использовании предлагаемого метода полученные температуры плавления и перехода в суперионное состояние диоксида урана оказались равны 3200 К и 2400 К соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование фазового перехода методом МД возможно с использованием нескольких подходов. Одним из способов является создание двух массивов атомов с границей между ними, при этом первый массив соответствует расплавленному состоянию, а второй – кристаллической фазе. Затем проводится расчет методом МД при заданной температуре, через некоторое время устанавливается термодинамическое равновесие и определяется поведение системы. Если граница смещается в сторону увеличения расплава, следовательно, энергии атомов, находящихся в области твердой фазы, достаточно для плавления, и наоборот. В работе [1] для стехиометрического диоксида урана таким образом была определена температура фазового перехода в диапазоне 3400-3600К, что на 250-450К выше экспериментального значения. Как видно из табл.1, данный метод в большинстве случаев дает завышенные результаты даже при использовании различных потенциалов межатомного взаимодействия [2-6].

Таблица 1. Сравнение температур плавления диоксида урана полученных моделированием методом границы твердое тело-жидкость при различных потенциалах.

Вид потенциала	Температура плавления, К
Basak [2]	3540±65
Karakasidis [3]	3205±45
Morelon [4]	3500±65
Walker [5]	3360±40
Yamada [6]	4155±55

Другой способ основывается на анализе радиальной функции распределения плотности частиц. Положения максимумов этой функции соответствуют координационным сферам в кристалле, с ростом температуры амплитуда пиков постепенно уменьшается, а при плавлении нарушается их порядок. В частности, меняется количество пиков и расстояние между ними, что свидетельствует о разупорядочении системы атомов. Однако и этот способ дает завышенные значения точки плавления, пос-