

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-

кольку время расчета в МД не превышает нескольких наносекунд. За столь малое время процесс плавления не может быть завершен, именно поэтому считается, что МД всегда дает завышенную оценку температур фазового перехода.

ОПИСАНИЕ ПОДХОДА

Наиболее интересным способом определения температуры перехода является метод, при котором критерием упорядоченности в кристалле выбирается структурный фактор [1]. С этой целью вычисляется нормированный квадрат модуля структурного фактора отдельно для подрешеток урана и кислорода в направлениях (001), (010) и (100) в соответствии с формулой:

$$|S_{\alpha}(\vec{k})|^2 = \frac{1}{f_{\alpha}^2 N^2} \left[\left(\sum_{n=1}^N f_{\alpha} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N f_{\alpha} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \right)^2 \right],$$

где индекс α – соответствует атомам урана или кислорода, N – количество атомов в системе, f_{α} – атомный фактор рассеяния, вектор \vec{k} – вектор обратной решетки, вектор \vec{r}_n – вектор выбранного направления.

Интересно, что температурные изменения структурного фактора взаимосвязаны с изменениями радиальной функции распределения плотности частиц. Однако структурный фактор более удобен, поскольку сопоставление степени упорядоченности с численной оценкой его величины провести достаточно просто. При 0К кристалл представляет собой идеальную структуру, структурный фактор которой равен единице. Напротив, при высоких температурах для расплавленного состояния квадрат модуля структурного фактора стремится к нулю, а его численные значения колеблются в диапазоне 0,01–0,04. К сожалению, как и в вышеописанных способах времени моделирования не достаточно, чтобы в области температуры плавления перевести кристалл из твердого в расплавленное состояние. В связи с этим значение квадрата модуля структурного фактора не опускается ниже 0.2 даже при высоких температурах.

Величина структурного фактора определяет интенсивность отражения при рентгеновской дифракции на кристаллах для определенных направлений. При этом известно, что логарифмическая зависимость интенсивностей дифракционных максимумов представляет собой линейную функцию от температуры. Теоретически эта зависимость получается в приближении Эйнштейна, когда колебания атомов считаются независимыми осцилляторами при температурах выше комнатной [7]. Следовательно, в методе МД при неизменном характере колебаний атомов логарифмическая зависимость квадрата модуля структурного фактора от температуры также должна быть линейной.

На рис. 1 в логарифмическом масштабе показана зависимость квадрата модуля структурного фактора, усредненного по трем независимым направлениям (001), (010) и (100). Усреднение проводилось с целью уменьшения амплитуды разброса точек и упрощения анализа результатов.

Видно, что данная зависимость для атомов кислорода и урана подчиняется линейному закону вплоть до температур 2200К. Далее в области температуры перехода в суперионное состояние 2300-2500К происходит постепенное изменение характера колебаний атомов кислорода, которые в свою очередь меняют амплитуду колебаний атомов урана, и угол наклона зависимостей существенно меняется. Линейный характер зависимостей сохраняется до температуры плавления кристалла 3200К, дальнейшие изменения связаны с переходом в расплавленное состояние. При температуре 3600К решетка атомов урана разрушается, и структурный фактор скачком меняется от значений 0,5 до 0. Данный факт никак не может быть связан с процессом плавления, поскольку разрушение решетки происходит за несколько десятков шагов интегрирования.

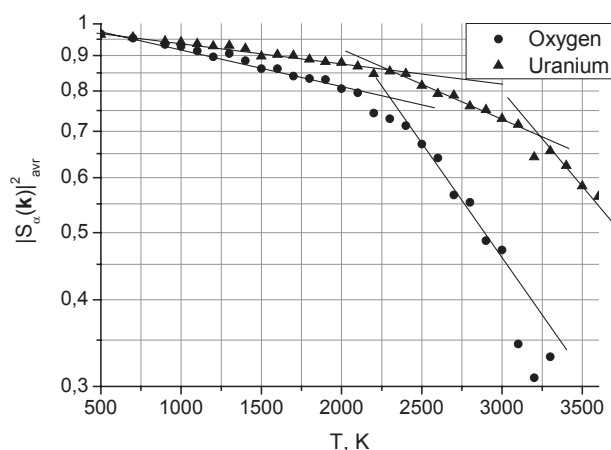


Рис. 1. Температурные зависимости квадрата модуля структурного фактора, усредненного по направлениям (001), (010) и (100), отдельно для решеток урана и кислорода с линейной аппроксимацией между точками фазовых переходов в области 2300К и 3200К.

Известно, что с уменьшением размера кристалла до десятков нанометров его температура плавления резко уменьшается [8]. Используя описанный выше подход по оценке изменения структурного фактора с ростом температуры, можно судить о фазовых переходах и для нанокристаллов. До температур 1000 К представленная зависимость на рис.2 имеет линейные области, что позволило определить температуры переходов как 650К и 1000К. Линейный характер изменения логарифма структурного фактора сохраняется до температур 1400К, после чего его величина резко уменьшается до значений 0,01-0,03, что свидетельствует о разрушении кристалла. В результате атомы становятся свободными, что приводит к наблюдаемому скачку энthalпии в области 1400К для нанокристалла 5x5x5 (рис.3). При этом увеличение энthalпии в области 650К и 1000К соответствует фазовым переходам, что позволило рассчитать более точно точки переходов для нанокристаллов различных размеров.

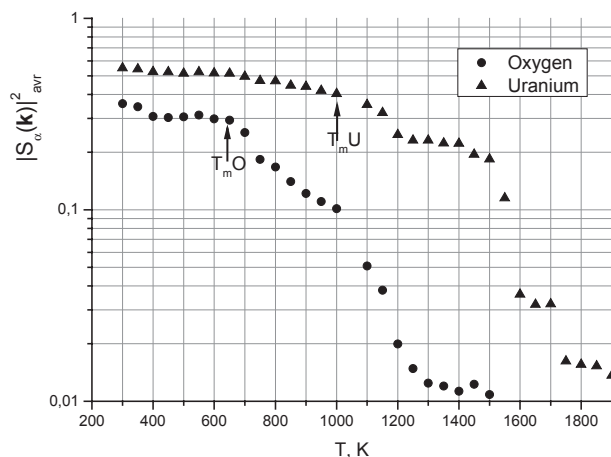


Рис. 2. Температурные зависимости квадрата модуля структурного фактора, усредненного по направлениям (001), (010) и (100) для кубического нанокристалла размером 5x5x5 элементарных ячеек.

В целом зависимость энthalпии от температуры для кристаллов различных размеров одинакова (рис.3): вначале происходит небольшое изменение на 0,3 эВ/атом, связанное с переходом в суперионное состояние, далее более существенное изменение энthalпии на величину 0,6 эВ/атом, связанное с плавлением решетки урана,

и окончательно наиболее сильный скачок на величину более 1 эВ/атом связан с разрушением кристалла. Именно поэтому для вычисления точек фазовых переходов учитывались только первые два изменения в значениях энтальпии. Рассчитанные температуры приведены в табл.2. Необходимо отметить, что до сих пор метод МД давал завышенные значения температур фазовых переходов [9]. Применение подхода с одновременным анализом данных динамики структурного фактора и температурных зависимостей энтальпии позволяет определять температуры с достаточной точностью и достоверностью.

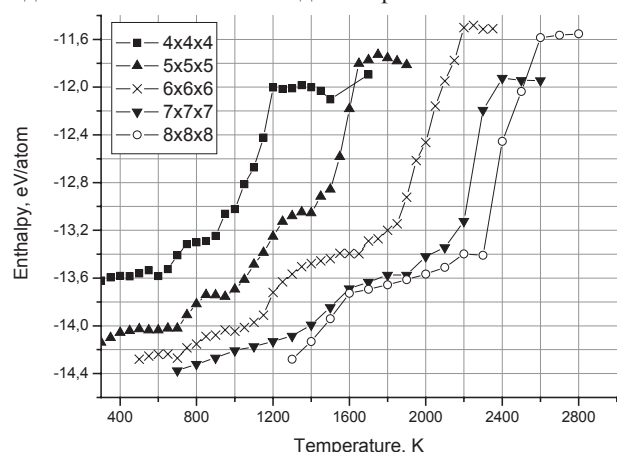


Рис. 3. Зависимость приведенной на атом энтальпии от температуры для кубических нанокристаллов различных размеров. Размеры указаны в элементарных ячейках.

Таблица 2. Рассчитанные по изменению энтальпии температуры фазовых переходов для кубических нанокристаллов.

Размер, эл.яч.	Т плавления решетки кислорода, К	Т плавления решетки урана, К
4x4x4	600	850
5x5x5	650-700	950-1000
6x6x6	700	1150
7x7x7	750-800	1300

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует несколько подходов к моделированию фазовых переходов методом молекулярной динамики и все они имеют существенные недостатки, которые отражаются, соответственно, на точности получаемых данных. Одной из основных причин является невозможность моделирования длительных интервалов времени. Предполагается, что наиболее перспективным методом расче-

та фазовых переходов анализ температурной зависимости структурного фактора кристалла. Сам по себе он не лишен указанного недостатка, однако более удобен, поскольку сопоставление степени упорядоченности с численной оценкой его величины провести достаточно просто. В работе предлагается использование данного метода в совокупности с анализом температурной зависимости энтальпии кристалла, что позволяет значительно повысить точность определения температур фазовых переходов. По результатам расчетов, проведенных предлагаемым методом, температуры плавления и перехода в суперионное состояние диоксида урана оказались равны 3200 К и 2400 К соответственно, что практически совпадает с экспериментальными значениями. Кроме того были определены температуры фазовых переходов для нанокристаллов.

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

1. 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.
2. 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.
3. Karakasidis T., Lindan P.J.D. A comment on a rigid-ion potential for UO₂ // J. Phys.: Condens. Matter, 1994, V. 6, 2965.
4. 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.
5. Walker J.R., Catlow C.R.A. Structural and dynamic properties of UO₂ at high temperatures // J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1981, V. 14, L979.
6. 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.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, – М.: Наука, 1978, 791 с.
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Из-во МГУ, 2007, 337 с.
9. Поташиников С.И., Боярченко А.С., Некрасов К.А., Купряжский А.Я. Молекулярно-динамическое восстановление межчастичных потенциалов в диоксиде урана по тепловому расширению // Альтернативная энергетика и экология 2007, № 8 (52), С.43–52.
10. Молодец А.М., Фортвов В.Е. Фазовые переходы диоксида урана при высоких температурах и давлении // Письма в ЖЭТФ 2004. Т. 80, N3, С. 196-199.

NANOCRYSTALS PHASE TRANSITION TEMPERATURE DETERMINATION BY THE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

© 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, phase transition, uranium dioxide.

Annotation: The paper examines the temperature dependence of the structure factor and the enthalpy of the infinite crystal and nanocrystals of the uranium dioxide of different sizes obtained from molecular dynamics simulations. The melting and superionic transition temperatures obtained by use of our method are equal to 3200K and 2400K respectively and match the experimental data with high accuracy.