

На правах рукописи

БОЯРЧЕНКОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ КАТИОННОЙ
ПОДРЕШЕТКИ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ДИОКСИДА УРАНА

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре технической физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Купряжкин Анатолий Яковлевич

Официальные оппоненты: Галашев Александр Евгеньевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт промышленной экологии УрО РАН, главный научный сотрудник Лаборатории физики и экологии

Мазуренко Владимир Гаврилович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий Кафедрой теоретической физики и прикладной математики

Ведущая организация: ФГБУН Институт теплофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 20 сентября 2013 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан « » 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физ.-мат. наук, доцент



А.В. Мелких

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Интерес к диоксиду урана (UO_2) стимулируется как многообразием фундаментальных проблем, связанных с этим материалом, так и важными технологическими задачами, возникающими при использовании его как топлива в ядерных реакторах. Получение экспериментальных данных о поведении оксидного уранового топлива при высоких уровнях радиации, температурах (~ 3000 К) и давлениях ($\sim 1\text{--}10$ ГПа) крайне затруднено, поэтому для прогнозирования его свойств часто используют высокоскоростное компьютерное моделирование на микроскопическом уровне. При этом, как правило, применяется один из двух основных подходов: расчеты из первых принципов или расчеты с парными потенциалами межчастичного взаимодействия.

Расчет сложной электронной структуры актинидов из первых принципов очень ресурсоемок, поэтому моделирование их оксидов [1–21] обычно проводится методом молекулярной динамики (МД) в приближениях точечных ионов и парных взаимодействий.

Анионная подрешетка кристаллов UO_2 более подвижна, чем катионная, поэтому достаточно хорошо изучена как экспериментально, так и в рамках вычислительного моделирования [11–21]. Однако явления, связанные с изменением формы кристаллов, плавлением, переносом массы вещества (спекание, ползучесть, рекристаллизация и т. п.), которые лимитированы гораздо более медленным разупорядочением катионной подрешетки, до сих пор остаются малоизученными.

Экспериментальные данные по самодиффузии катионов урана в UO_2 ввиду больших различий (три порядка величины) результатов разных авторов до настоящего времени не позволяли идентифицировать

регистрируемые механизмы диффузии. Для МД-моделирования разупорядочения катионной подрешетки в объеме кристалла производительности используемых компьютеров было недостаточно [21–22]. Визуальное наблюдение диффузионных перемещений катионов урана в объеме кристаллов до настоящего времени вообще не проводилось.

Вычислительные ресурсы, необходимые для МД-моделирования разупорядочения кристаллов диоксида урана при крайне низких коэффициентах переноса катионов урана, на сегодня можно получить лишь с использованием высокоскоростных параллельных вычислений [23]. Одной из наиболее эффективных и быстроразвивающихся параллельных архитектур [2] являются графические процессоры персональных компьютеров, которые обеспечивают ускорение на два-три порядка по сравнению с расчетами на центральных процессорах. Однако для достижения такого ускорения необходима тщательная и глубокая переработка имеющихся алгоритмов.

При моделировании ионных систем принято [20] использовать периодические граничные условия (ПГУ) с целью устранения поверхностных эффектов. С другой стороны, именно поверхность является важным источником дефектов, поэтому ее отсутствие в модели приводит к существенному завышению температуры плавления и занижению коэффициентов диффузии из-за влияния на доминирующий механизм диффузии.

Несмотря на использование нулевых граничных условий (НГУ) для моделирования изолированных в вакууме нанокристаллов диоксида урана, неизвестными из-за малых времен наблюдения оставались продолжительность и механизмы достижения равновесной формы моделируемого кристалла, а также соответствующее изменение структурных характеристик.

Цель работы

Установление механизмов разупорядочения катионной подрешетки нанокристаллов диоксида урана, исследование дефектообразования и самодиффузии катионов урана при высоких температурах, а также получение количественных характеристик этих процессов при помощи высокоскоростного молекулярно-динамического моделирования.

Научная новизна

- Разработаны методики молекулярно-динамического исследования структурного разупорядочения катионной подрешетки, расчета теплофизических и диффузионных характеристик нанокристаллов диоксида урана, изолированных в вакууме.
- Разработан эффективный параллельный алгоритм для расчета межчастичных взаимодействий на графическом процессоре, дающий ускорение на три порядка по сравнению со скалярной реализацией на центральном процессоре, и соответствующий комплекс программ для молекулярно-динамического моделирования.
- Исследованы зависимости характеристик плавления и самодиффузии катионов в UO_2 от размера нанокристалла и граничных условий. Получены значения температуры, теплоты и скачка плотности при плавлении от размера нанокристаллов UO_2 , зависимости температуры плавления от давления.
- Зарегистрирован процесс самопроизвольной трансформации кубических нанокристаллов к равновесной форме октаэдров с усеченными углами, сопровождающийся уменьшением периода кристаллической решетки, на временах моделирования порядка 0.2–1 мкс.
- На основе МД-моделирования определены значения плотности поверхностной энергии и константы поверхностного натяжения для

кубических и октаэдрических нанокристаллов при температурах 2200–2300 К, проведено сравнение с экспериментальными данными.

- Зарегистрированы процессы собственного разупорядочения кристаллов диоксида урана при дефектообразовании и самодиффузии катионов урана. Показано, что в объеме кристаллов $\text{UO}_{2\pm x}$ при высоких температурах реализуются два механизма переноса катионов урана: обменный (разупорядочение по Френкелю), вакансионный (разупорядочение по Шоттки при наличии поверхности).
- Получены температурные зависимости коэффициентов объемной самодиффузии урана (в диапазоне температур 2800–3050 К) для нанокристаллов с различным содержанием кислорода: $\text{UO}_{2.00}$, $\text{UO}_{2.10}$, $\text{UO}_{2.15}$ и $\text{UO}_{1.85}$, а также коэффициентов поверхностной самодиффузии урана (в диапазоне температур 2000–3200 К). Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Практическая значимость

- Разработанная методика МД-моделирования нанокристаллов UO_2 , расчета их характеристик и определения механизмов диффузии может быть использована для исследования других веществ.
- Разработанная технология высокоскоростной молекулярной динамики на графических процессорах и соответствующий комплекс программ (с опубликованными исходными кодами) могут быть использованы для моделирования других ионных кристаллов.
- Результаты моделирования плавления и изменения формы нанокристаллов UO_2 позволяют прогнозировать температуру спекания кристаллов как наноскопического, так и макроскопического размера, а также плавление в условиях высоких температур и давлений.
- Результаты, полученные для высокотемпературной диффузии катионов в кристаллах UO_2 , UO_{2+x} и UO_{2-x} , могут быть использованы

при интерпретации экспериментальных данных и для прогнозирования поведения ядерного топлива при высокой температуре.

Основные защищаемые положения

- Разработанный эффективный параллельный алгоритм высокоскоростного молекулярно-динамического моделирования ионных кристаллов при нулевых граничных условиях на графических процессорах и соответствующий комплекс программ позволяют исследовать длительные процессы структурной релаксации, разупорядочения и переноса в катионной подрешетке диоксида урана.
- Зарегистрированный процесс трансформации нанокристаллов UO_2 к равновесной форме октаэдров с усеченными углами характеризуется временем порядка 200–1000 нс и сопровождается уплотнением кристаллической решетки.
- Полученные зависимости температуры и теплоты плавления обратно пропорциональны площади поверхности кристалла, тогда как зависимости скачка плотности обратно пропорциональны линейного размера кристалла.
- Корректность расчета коэффициентов самодиффузии катионов урана в объеме нанокристаллов обеспечена отслеживанием отдельных диффузионных прыжков и учетом выхода ионов на поверхность.
- Результаты визуального исследования в МД-экспериментах, свидетельствуют о том, что основным механизмом переноса катионов в объеме кристаллов $\text{UO}_{2\pm x}$ ($-0.15 \leq x \leq 0.15$) является миграция катионных вакансий, изначально образующихся на поверхности. В отличие от простой диффузии катионных вакансий, при $-0.15 \leq x \leq 0$ последние присоединяют одну или несколько анионных вакансий. Реализуется также обменный механизм с

образованием дефекта Френкеля и циклическим перемещением катионов. Междоузельный механизм диффузии не зарегистрирован.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены автором лично. Комплекс программ для МД-моделирования на графических процессорах разработан совместно с Поташниковым Святославом Игоревичем.

Достоверность полученных результатов обеспечивается хорошим совпадением характеристик моделируемых нанокристаллов (экстраполированных на макроскопические размеры) с экспериментальными данными, а также сравнением в работе десяти наиболее актуальных наборов межчастичных потенциалов, предложенных различными авторами.

Апробация. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и семинарах.

- Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ядерная, радиационная безопасность и нераспространение» – ЯРБН (НТИ НИЯУ МИФИ, Новоуральск, 2010).
- XII, XIII, XIV Национальные конференции по росту кристаллов – НКРК (Институт кристаллографии РАН, Москва, 2006, 2008, 2010).
- VIII, IX Всероссийские конференции по реакторному материаловедению – РМ (НИИАР, Димитровград, 2007, 2009).
- Всероссийский отраслевой семинар «Вопросы создания новых методик исследований и испытаний, сличительных экспериментов, аттестации и аккредитации» (НИИАР, Димитровград, 2005).
- 1-й и 2-й Всероссийский отраслевой семинар «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях» (НИИАР, Димитровград, 2006, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии из 220 наименований и содержит 174 страницы, 49 рисунков, 19 таблиц.

Автор выражает благодарность: своим родителям Боярченковой Т.С. и Боярченкову С.Д., научному руководителю профессору, д.ф.-м.н. Купряжкину А.Я., коллегам по научной группе Поташникову С.И., Некрасову К.А., Коваленко М.А., всему коллективу кафедры технической физики Уральского федерального университета.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность изучаемой проблемы, сформулирована цель проведенного исследования, перечислены его основные этапы. Выделены научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе рассмотрена структура кристаллов диоксида урана и проанализированы существующие работы по исследованию разупорядочения его катионной подрешетки, как в экспериментах, так и при помощи моделирования.

Проведен обзор работ по моделированию (методами статистики решетки и молекулярной динамики) плавления, самодиффузии и расчета поверхностных характеристик диоксида урана. Показано, что при использовании периодических граничных условий температура плавления завышается [4–5] по сравнению с экспериментальными оценками даже в расчетах с двухфазной системой кристалл-расплав. Отмечено [3], что характеристики поверхности UO_2 ранее рассчитывались только методом статистики решетки (т.е. при абсолютном нуле температуры), который не позволяет рассчитывать температурную зависимость величин, и при периодических граничных условиях.

Показано, что наибольшая часть работ по самодиффузии в UO_2 посвящена миграции анионов кислорода. Экспериментальные данные

по диффузии малоподвижных катионов урана известны только для сравнительно низких температур менее 2200 К, а прямых исследований по установлению механизмов объемной диффузии катионов не проводилось. Для МД-моделирования разупорядочения катионной подрешетки не хватало производительности используемых компьютеров. Так, на доступных ранее временах МД-моделирования до 0.1 нс не удалось [21] изолировать объемную диффузию катионов от влияния нерелаксированной поверхности нанокристаллов, а в [22] смогли исследовать только диффузию катионов в кристаллах без поверхности и, соответственно, без учета собственного разупорядочения катионной подрешетки.

Проведен обзор методов суммирования межчастичных взаимодействий при молекулярно-динамическом моделировании. Установлено, что приближенные методы суммирования парных взаимодействий (с вычислительной сложностью меньшей, чем $O(N^2)$) неэффективны на поставленных задачах (кристаллы размером до 100 тысяч частиц, времена моделирования до 1000 нс). Поэтому для расчетов были выбраны точные методы Эвальда (для периодических граничных условий) и прямого суммирования (для нулевых граничных условий), которые легко распараллеливаются. Высокая скорость расчетов, необходимая для поставленных в данной работе задач, была достигнута благодаря использованию графических процессоров (GPU) персональных компьютеров, которые по соотношению производительности и цены имеют значительное преимущество перед остальными параллельными архитектурами, экспоненциально растущее со временем.

Проведен обзор работ по реализации задач молекулярного моделирования на GPU. Большинство этих работ посвящено задачам химико-биологического моделирования (при отсутствии дальнедействующих сил) или гравитационной динамике. Показаны

необходимость и актуальность разработки оригинальных алгоритмов и программ для моделирования ионных систем на GPU.

Во второй главе предложена технология параллельного МД-моделирования изолированных в вакууме ионных систем на графических процессорах. Показано, что при моделировании больших систем (10 тыс. – 10 млн. частиц) достаточно распараллеливать лишь расчет парных взаимодействий, а при моделировании меньших систем также важна скорость остальных этапов одного шага МД (в частности, интегрирования, коррекций и усреднений).

Рассмотрены два метода расчета парных взаимодействий: прямого суммирования для открытых систем при НГУ и суммирования Эвальда для квазibesконечных систем при ПГУ, а также их скалярные реализации для CPU и параллельные – для GPU. Описываются приемы оптимизации кода. На базе программной платформы Microsoft DirectCompute разработана оригинальная высокоскоростная реализация параллельной молекулярной динамики для графических процессоров, которая поддерживает GPU обоих главных производителей (NVIDIA и AMD) и обеспечивает быстрый (в течение 1–5 минут) подбор оптимальных параметров для расчетов с заданным числом частиц. Показано, что в настоящей работе для расчета макроскопических параметров наиболее экономичными на всех протестированных графических процессорах являются системы из 2592–6144 частиц.

Показана необходимость регулярной коррекции импульса, момента импульса, температуры и давления системы в процессе МД-моделирования. Выбран шаг по времени 5 фс. Рассматриваются алгоритмы поддержания заданных температур и давлений (см., например, [24]), из них для расчетов в данной работе выбран квазиканонический диссипативный термостат-баростат Берендсена [25].

Обсуждается расчет температуры плавления и энергии образования точечных дефектов. Предложена методика расчета

коэффициентов самодиффузии в нанокристаллах диоксида урана при помощи формулы Эйнштейна. В частности, предлагается варьировать продолжительность моделирования для контроля числа диффузионных скачков ионов, использовать сферическую границу разделения поверхностных и объемных частиц, регулярно обновлять начальные координаты частиц и использовать пороговый фильтр для вклада каждой частицы в среднеквадратичное смещение (см. рис. 1). Также показано, что для расчета коэффициентов поверхностной и объемной самодиффузии достаточно нанокристалла из 4116 частиц.

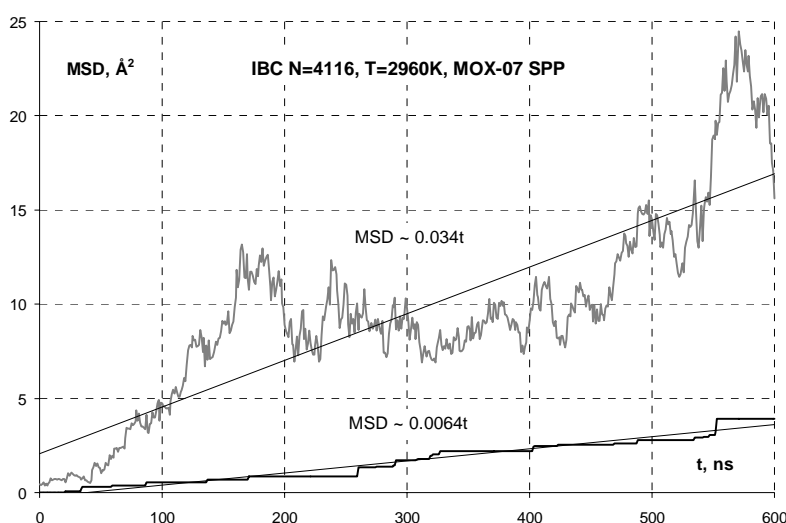


Рис. 1. Среднеквадратичное смещение катионов до (верхняя кривая) и после (нижняя ступенчатая кривая) использования порогового фильтра, предназначенного для компенсации хаотичного вращения кристалла.

Третья глава посвящена исследованию плавления кристаллов UO_2 в зависимости от давления и размеров системы. Плавление этого вещества связано с разупорядочением лишь его катионной подрешетки в связи с существованием суперионного фазового перехода, при котором происходит полное разупорядочение анионной подрешетки.

Эти зависимости получены для десяти наборов парных потенциалов НПП: Walker-81 [26], Busker-02 [27], Nekrasov-08 [28], Morelon-03 [29], Yamada-00 [30], Basak-03 [31], Arima-05 [32], Goel-08 [33], Yakub-09 [34], MOX-07 [11]. Показано, что для всех НПП использование ПГУ дает значения температуры плавления, которые завышены по сравнению с экспериментальными оценками (порядка 3150 K) более чем на 600 K из-за отсутствия поверхности или других

источников дефектов в этой модели. В частности, внедрение полости из четырех тривакансий (концентрация дефектов Шоттки равная 0.8%) приводило к понижению температуры плавления на 200–300 К.

Для всех НПП полученная зависимость температуры плавления от давления имеет одинаковую форму (см. рис. 2). Проведена проверка термодинамического соотношения Клаузиуса-Клапейрона для обоих типов граничных условий (ПГУ и НГУ), из них НГУ дают более точное выполнение этого соотношения. Показано, что главной причиной отклонения результатов МД-моделирования при ПГУ от экспериментов являются завышенная температура плавления и заниженная теплота плавления.

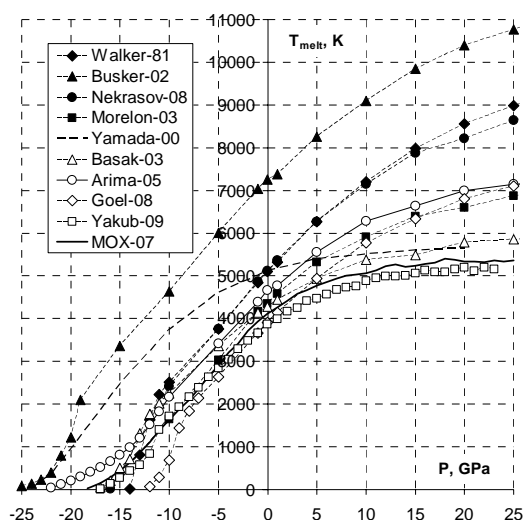


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от давления, полученная МД-моделированием при ПГУ для десяти наборов парных потенциалов.

Для десяти НПП получены зависимости температуры плавления от размера нанокристаллов UO_2 . Для оценки температуры плавления макрокристаллов сначала было применено линейное (по $1/R$) приближение формулы Томсона [35]. Однако эти зависимости оказались нелинейными относительно обратного размера, в частности, отличие между рассчитанной температурой плавления маленьких НК и экстраполяцией по формуле Томсона значений для больших НК (из 25–50 тысяч ионов) достигает 400–900 градусов. Следовательно, при анализе наименьших НК в рассматриваемой модели требуется

учитывать нелинейные члены разложения по малому параметру (например, пропорциональные квадрату обратного размера).

Для более точной экстраполяции размерных зависимостей в область макрокристаллов в данной работе предложено использовать квадратичное приближение с нулевым линейным членом, которому в координатах $T_{\text{melt}}(1/R)$, где R – эффективный радиус модельного кристалла, соответствуют параболы с максимумом в нуле. Графики температуры плавления и теплоты плавления относительно квадрата обратного размера $1/R^2$ оказались близки к линейным (см. рис. 3). Физическим основанием такой параболической экстраполяции, по данным настоящей работы, является зависимость процесса плавления от площади поверхности кристалла (пропорциональной квадрату линейного размера).

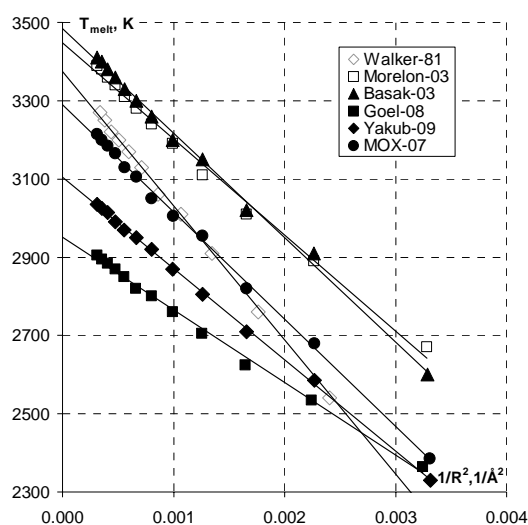


Рис. 3. Зависимость температуры плавления от квадрата обратного размера нанокристалла для различных потенциалов взаимодействия.

В результате сравнения с экспериментальными данными выяснилось, что температура и скачок плотности при плавлении хорошо воспроизводятся потенциалами Yakub-09 и MOX-07, а оценки теплоты плавления (см. рис. 4) для всех потенциалов оказались занижены на 25–30 кДж/моль по сравнению с рекомендуемым МАГАТЭ значением 70 кДж/моль [36]. Преимущество этих двух наборов потенциалов можно объяснить тем, что при их восстановлении [17] [20] наиболее полно использовались высокотемпературные

экспериментальные данные, в частности, зависимость теплового расширения во всем диапазоне температур (включая области суперионного перехода и плавления).

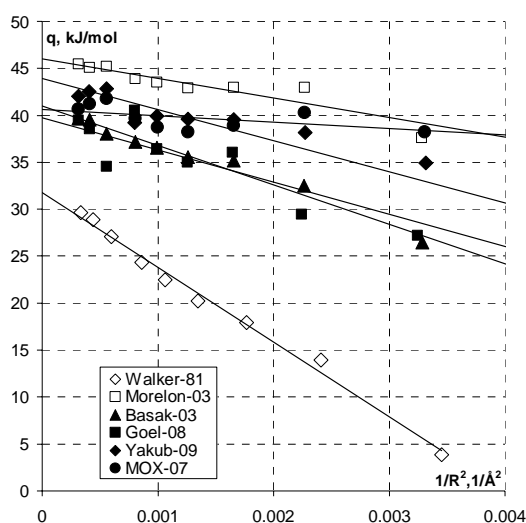


Рис. 4. Зависимость теплоты плавления от квадрата обратного размера нанокристалла для различных потенциалов взаимодействия.

В четвертой главе проведено исследование влияния поверхностного натяжения на характеристики кристаллов UO_2 . По сравнению с предыдущими работами (см., например, [37–38]) по компьютерному моделированию поверхности диоксида урана (UO_2) в настоящей работе впервые использованы: графические процессоры (GPU) и метод молекулярной динамики (МД) вместо метода статистики решетки; изолированные нанокристаллы (НК) объемом до 1000 nm^3 (50 000 частиц) вместо периодически-транслируемых систем (100–1000 частиц); эмпирические парные потенциалы MOX-07 в приближении точечных частиц (которые воспроизводят наибольшее количество экспериментальных данных для UO_2 [20]) вместо устаревших потенциалов для оболочечной модели и квантово-химических (*ab initio*) расчетов методом функционала плотности (DFT).

В проведенных в настоящей работе МД-экспериментах зарегистрирован процесс трансформации кубических нанокристаллов к равновесной форме октаэдров с усеченными углами в процессе структурной релаксации (см. рис. 5), который сопровождается уменьшением периода решетки (см. рис. 6), за время порядка 1000 нс

(200 млн. МД-шагов), которое растет с размером НК. Эта равновесная форма совпадает с формой микроскопических полостей (пузырьков) внутри UO_2 , экспериментально исследованных Кастеллом [39].

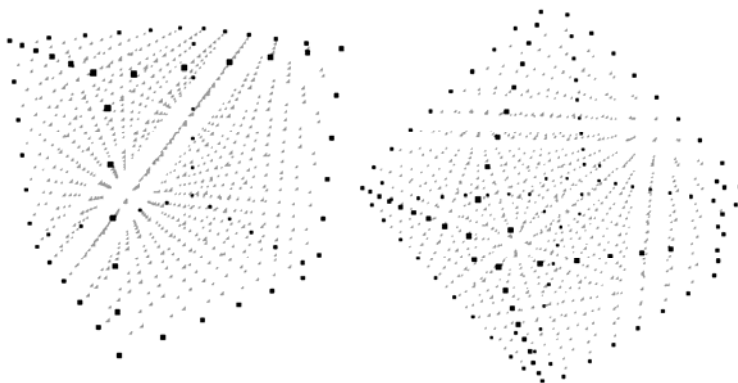


Рис. 5. Урановая подрешетка НК из 2592 ионов до и после структурной релаксации при длительном моделировании (~ 1 мкс при $T = 2200$ К).

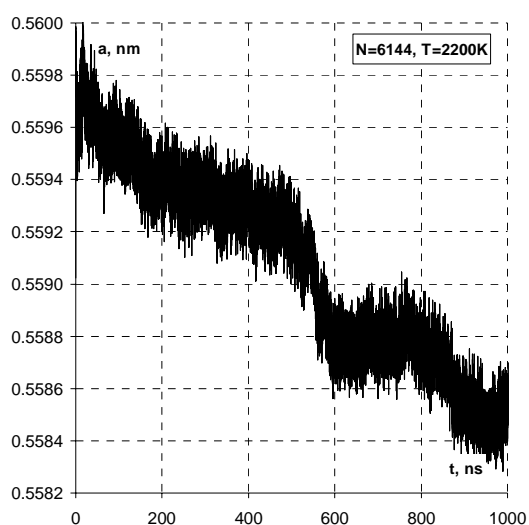


Рис. 6. Уменьшение периода кристаллической решетки в процессе структурной релаксации кубического НК из 6144 ионов.

Получено соотношение между давлением поверхности и поверхностным натяжением для идеальных кубических и октаэдрических кристаллов в изотропном приближении. Получены и проанализированы зависимости периода решетки и удельной энергии от размера НК (кубической и октаэдрической формы) при температурах 2200 К и 2300 К. Показано, что графики этих зависимостей от обратного размера НК близки к линейным (см. рис. 7 и 8), а их экстраполяции в область макроскопических размеров дают значения близкие к результатам для квазибесконечных кристаллов без поверхности. Кроме того, показано, что объемная и поверхностная плотности энергии, а также теплоемкость (вычисленная через разность энергий при температурах 2200 К и 2300 К) практически не зависят от

размера НК, что указывает на малую толщину поверхностного слоя (порядка одного периода решетки).

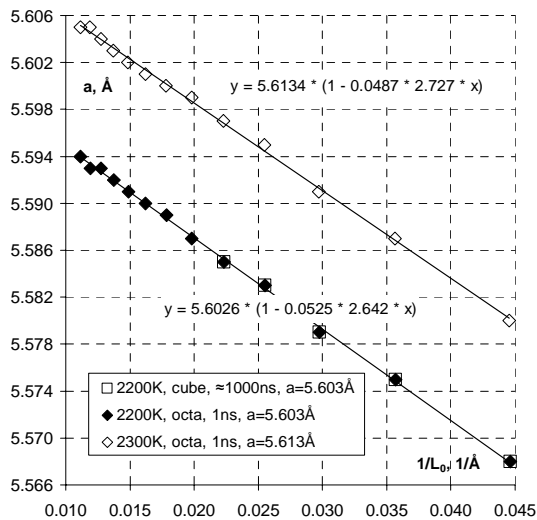


Рис. 7. Зависимость периода решетки от обратного размера кубических и октаэдрических НК.

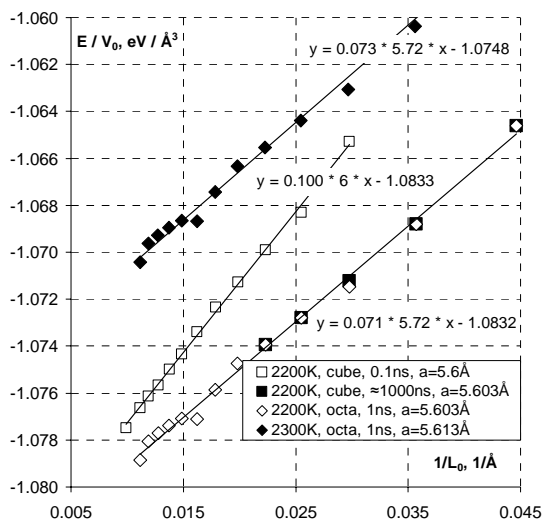


Рис. 8. Зависимость удельной энергии от обратного размера кубических и октаэдрических НК.

Полученное в настоящей работе значение поверхностной плотности энергии 1.14 ± 0.03 Дж/м² для октаэдрической поверхности {111} при температуре 2200 К лежит близко к экспериментальным данным Мацке и др. [40] и DFT-расчетам Эварестова и др. [41], но превышает верхнюю оценку из обзора Холла и др. [42] на 20%. Однако оценки Холла основаны на экспериментах 30-летней давности, разброс которых составляет 70%, что существенно превышает расхождение с нашими результатами. Отношение плотности энергий на поверхности {100} кубов и поверхности {111} октаэдров 1.41 ± 0.04 (полученное нами для $T = 2200$ К) в пределах погрешности совпадает со значением 1.42 ± 0.05 из работы Кастелла [39] (измеренным при комнатной

температуре после отжига при 2370 К). Это совпадение свидетельствует о достаточной точности принятого в настоящей работе приближения, состоящего в том, что одни и те же межчастичные потенциалы МОХ-07 используются как для объемных, так и для поверхностных ионов.

В пятой главе исследовано высокотемпературное разупорядочение катионной подрешетки, связанное с дефектообразованием и диффузией катионов урана. Наибольшая часть расчетов проведена для равновесных кристаллов из 1500 (при ПГУ) и 4116 (при НГУ) ионов.

Ускорение расчетов на два-три порядка, достигнутое благодаря использованию графических процессоров, позволило впервые промоделировать процесс образования и миграции катионных дефектов в объеме кристаллов. Рассчитанные с шагом по температуре 1–10 градусов коэффициенты диффузии катионов достигали наименьшего значения 4×10^{-11} см²/с, что потребовало времен моделирования до 2000 нс (400 млн. МД-шагов).

Вычислительные МД-эксперименты и прямое визуальное наблюдение показали, что в идеальных квазибесконечных кристаллах без поверхности (моделируемых при ПГУ) диффузия катионов происходит по обменному механизму (см. рис. 9) с циклическим движением ионов за счет образования и рекомбинации короткоживущих дефектов Френкеля, как и в случае с диффузией анионов [19] [20].

При ПГУ рассчитаны коэффициенты диффузии катионов урана при помощи методики, обсуждаемой в главе 2. Их температурные зависимости для двух ПНН приведены на рис. 10. Из обработки экспоненциальной зависимости для пяти НПП (включая МОХ-07 и Yakub-09) указанных коэффициентов получены энергии активации диффузии катионов в диапазоне 15–22 эВ, которые оказались близки к

соответствующим энергиям образования дефекта Френкеля, рассчитанным в настоящей работе методом статки решетки.

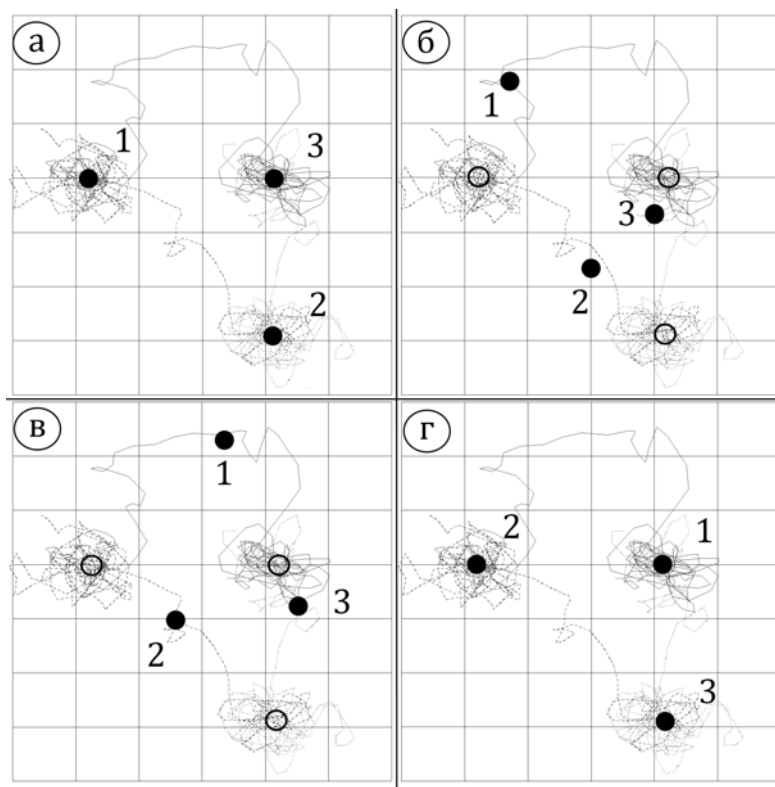


Рис. 9. Проекция на плоскость (xz) траекторий трех катионов, участвующих в обменной диффузии:

- Ⓐ катионы в исходных позициях;
- Ⓑ ион №2 сместился в междоузельную позицию благодаря смещению иона №1;
- Ⓓ ион №3 выталкивается движущимся ионом №1 в сторону вакантного узла (○);
- Ⓔ ионы в новых узлах решетки;

В отличие от квазибесконечных кристаллов без поверхности, изолированные в вакууме нанокристаллы допускают разупорядочение по Шоттки посредством перехода ионов из объема на поверхность.

Визуальным наблюдением в этих диапазонах температур были зарегистрированы два механизма диффузии: обменный с образованием короткоживущих дефектов Френкеля и вакансионный, при котором дефект Шоттки проникает в объем кристалла, какое-то время путешествует там, а затем выходит обратно на поверхность.

Для нанокристаллов (НГУ) рассчитаны коэффициенты диффузии катионов, температурные зависимости которых (см. рис. 10) также хорошо описываются соотношением Аррениуса. Для двух НПП оно имеет вид:

$$D_{\text{MOX-07}} = (2.86^{+127.2}_{-2.80}) \times 10^8 \exp\left(-\frac{10.8 \pm 1.0 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, 2920\text{K} \leq T \leq 3025\text{K};$$

$$D_{\text{Yakub-09}} = (3.62^{+407.1}_{-3.58}) \times 10^{13} \exp\left(-\frac{12.9 \pm 1.1 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, 2710\text{K} \leq T \leq 2815\text{K}.$$

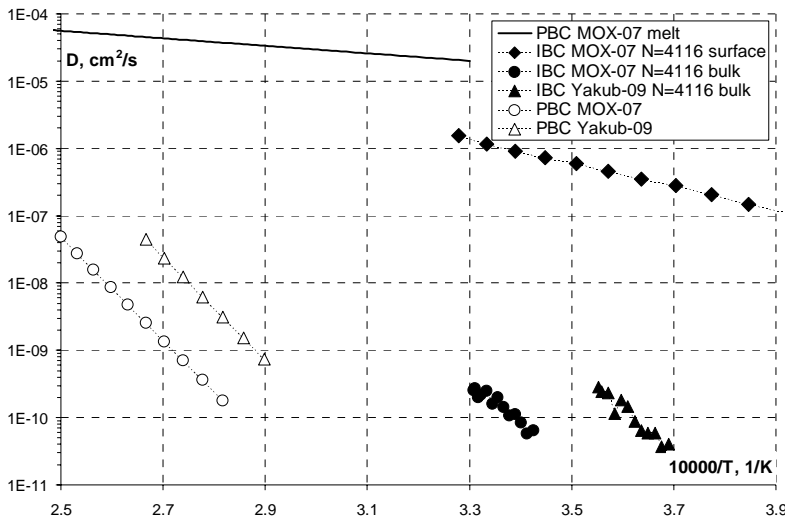


Рис. 10. Коэффициенты само-диффузии катионов, полученные МД-моделированием при периодических (PBC) и нулевых (IBC) граничных условиях.

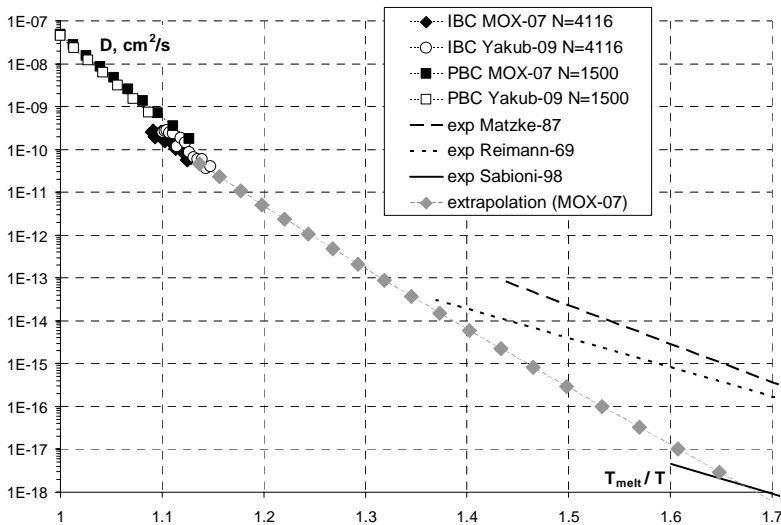


Рис. 11. Сравнение модельных коэффициентов самодиффузии катионов и экспериментальных данных с учетом отличающихся температур плавления.

Как следует из термодинамического анализа, пониженные энергии активации связаны с существенно меньшей энергией образования дефекта Шоттки по сравнению с катионным дефектом Френкеля.

На рис. 11 коэффициенты диффузии урана для разных модельных систем (отличающихся граничными условиями и потенциалами взаимодействия) представлены в координатах (T_{melt}/T) , где T_{melt} — температура плавления соответствующих модельных кристаллов. Такие координаты выбраны по аналогии с работами [43–44] с целью наглядного сопоставления коэффициентов диффузии урана в системах, имеющих различные температуры плавления.

В простейшем приближении потенциалов взаимодействия для нестехиометрических кристаллов (равномерное распределение некомпенсированного заряда по всем ионам кислорода) проведено

исследование температурной зависимости коэффициентов диффузии урана в $UO_{1.85}$, $UO_{2.10}$, $UO_{2.15}$.

Визуальные исследования МД-экспериментов показали, что вакансионный механизм диффузии катионов доминирует в $UO_{1.85}$, $UO_{2.10}$ и $UO_{2.15}$, а следов междоузельной диффузии обнаружено не было (хотя ее можно было ожидать в $UO_{2.15}$). Эффективное число анионных вакансий, сопровождающих катионную вакансию, оказалось равным двум в $UO_{2.00}$ и четырем в $UO_{2.15}$ и $UO_{1.85}$. Наблюдения при достаточно низкой температуре (необходимой для уменьшения подвижности анионов) показали, что катионная вакансия образует различные энергетически оптимальные кластеры в зависимости от стехиометрии: одиночная катионная вакансия в $UO_{2.15}$, катионная вакансия с одной анионной вакансией в $UO_{2.00}$ и катионная вакансия с четырьмя анионными вакансиями в $UO_{1.85}$; при этом вышеупомянутое эффективное число анионных вакансий объясняется отклонением соседних ионов, экранирующих электростатический потенциал точечных дефектов.

Коэффициенты диффузии, рассчитанные по результатам МД-моделирования нестехиометрического диоксида урана, описываются следующими температурными зависимостями:

$$D_{MOX-07}(UO_{1.85}) = 71_{-70}^{+7425} \exp\left(-\frac{7.0 \pm 1.2 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, 2960\text{K} \leq T \leq 3050\text{K};$$

$$D_{MOX-07}(UO_{2.10}) = 7.5_{-7.1}^{+155} \exp\left(-\frac{6.2 \pm 0.8 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, 2800\text{K} \leq T \leq 2990\text{K};$$

$$D_{MOX-07}(UO_{2.15}) = 17_{-14}^{+82} \exp\left(-\frac{6.3 \pm 1.3 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, 2840\text{K} \leq T \leq 2970\text{K}.$$

Понижение энергии активации диффузии для приведенных составов, согласно проведенному термодинамическому анализу объясняется тем, что в суперионной фазе разупорядоченное состояние анионной подрешетки понижает эффективную энергию разупорядочения всего кристалла.

Соответствующая этому понижению экстраполяция температурной зависимости коэффициентов диффузии катионов урана для потенциалов MOX-07 (см. рис. 11) сходится с экспериментальными данными [43–46] при температурах 60–70% от точки плавления, близких к температуре суперионного перехода.

Проведено сопоставление полученных в данной работе зависимостей с экспериментальными данными.

Рассчитаны коэффициенты поверхностной диффузии катионов и сопоставлены с зависимостью, рекомендуемой в обзоре экспериментальных данных [47].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика исследования собственного разупорядочения катионной подрешетки посредством МД-моделирования изолированных в вакууме нанокристаллов со свободной поверхностью. В частности, предложены варьирование продолжительности расчета для контроля числа диффузионных скачков, использование сферической границы разделения поверхностных и объемных частиц, регулярное обновление начальных координат частиц, использование порогового фильтра для вкладов каждого катиона в коэффициент диффузии.
2. Разработан программный комплекс (с открытым исходным кодом) для параллельного молекулярно-динамического моделирования ионных систем на высокоскоростных графических процессорах, дающий ускорение на три порядка по сравнению с непараллельными реализациями. Использование универсальной программной платформы Microsoft DirectCompute обеспечило поддержку GPU двух основных производителей: AMD и NVIDIA.
3. Получены размерные зависимости характеристик плавления кубических нанокристаллов объемом от 10 до 1000 нм³ (768–49 152 ионов) для десяти наборов парных потенциалов. Экстраполяция этих

зависимостей на макроскопические (бесконечные) размеры дала оценки температуры плавления и скачка плотности при плавлении UO_2 , совпадающие с экспериментальными значениями. Показано, что из двух рассмотренных способов экстраполяции параболическая (на шкале обратных расстояний) лучше подходит для анализа данных по температуре и теплоте плавления, а линейная – по скачку плотности.

4. Показано, что кубические нанокристаллы UO_2 трансформируются к равновесной октаэдрической форме за время порядка 1000 нс (200 млн. МД-шагов), которое растет с размером НК. Зависимости периода решетки и удельной энергии от обратного размера НК кубической и октаэдрической формы близки к линейным, а их экстраполяции в область макроскопических размеров совпадают с характеристиками квазибесконечных кристаллов.

5. Получены расчетные значения плотности поверхностной энергии нанокристаллов диоксида урана, близкие к экспериментальным данным. Отношение плотностей энергии на поверхности $\{100\}$ кубических и поверхности $\{111\}$ октаэдрических кристаллов хорошо совпало с экспериментальным значением этого отношения для микроскопических полостей в диоксиде урана. Показано, что объемная и поверхностная плотности энергии, а также теплоемкость практически не зависят от размера НК, что указывает на малую толщину поверхностного слоя (порядка одного периода решетки).

6. Впервые исследован процесс собственного разупорядочения катионной подрешетки UO_2 в твердой фазе как при периодических граничных условиях (для кристаллов без поверхности), так и при нулевых граничных условиях (для изолированных в вакууме кристаллов со свободной поверхностью). Время моделирования достигало 2200 нс (440 млн. МД-шагов), что позволило рассчитать коэффициенты диффузии катионов до значений порядка $4 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ с шагом по температуре 1–10 градусов.

7. Показано, что в идеальных квазибесконечных кристаллах (без поверхностей или полостей) практически не возникает долгоживущих собственных дефектов. Поэтому там независимо от НПП и размеров системы доминирует обменная диффузия (с циклическими перестановками ионов) при отсутствии междоузельной и вакансионной диффузии во всем исследованном диапазоне температур. Причем ее энергия активации в кристаллической фазе близка к энергии образования дефектов Френкеля (междоузельный ион и вакансия), которая была рассчитана методом статистики решетки.

8. В объеме нанокристаллов $\text{UO}_{2\pm x}$ ($-0.15 \leq x \leq 0.15$) вблизи точки плавления доминирует вакансионный механизм диффузии катионов, но кроме него происходят также перемещения ионов по обменному механизму. В отличие от диффузии одиночных катионных вакансий, при $-0.15 \leq x \leq 0$ последние присоединяют одну или несколько анионных вакансий. Междоузельный механизм диффузии не зарегистрирован. Феноменологический анализ с учетом кластеризации вакансий и суперионного перехода позволил объяснить результаты МД-моделирования и предсказать изменение энергии активации диффузии на ~ 2 эВ в области суперионного перехода.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Моделирование массопереноса в диоксиде урана методом молекулярной динамики с использованием графических процессоров. **Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»** 49 (2007) 86–93.
2. Боярченков А.С., Поташников С.И. Использование графических процессоров и технологии CUDA для задач молекулярной динамики. **Вычислительные методы и программирование** 10 (2009) 9–23.
3. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Molecular dynamics simulation of UO_2 nanocrystals surface. **Journal of Nuclear Materials** 421 (2012) 1–8.
4. Боярченков А.С., Поташников С.И., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Молекулярно-динамическое моделирование плавления нанокристаллов диоксида урана. **Расплавы** 2 (2012) 32–44.
5. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Molecular dynamics simulation of UO_2 nanocrystals melting under isolated and periodic boundary conditions. **Journal of Nuclear Materials** 427 (2012) 311–322.

Прочие публикации:

6. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Моделирование нанокристаллов с использованием графических процессоров. Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2008) 117–118.
7. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Поточно-параллельное моделирование диффузии в нанокристаллах. Тезисы докладов XII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2006) 133–134.

8. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Высокоскоростное моделирование диффузии ионов урана и кислорода в UO_2 . Сборник докладов всероссийского семинара «Вопросы создания новых методик исследований и испытаний, сличительных экспериментов, аттестации и аккредитации». Димитровград (2005) 139–158.

9. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Investigation of cation self-diffusion mechanisms in $\text{UO}_{2\pm x}$ using molecular dynamics. <http://arxiv.org/abs/1305.2901>

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

10. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Тезисы докладов VIII Российской конференции по реакторному материаловедению. Димитровград (2007) 235–237.

11. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Альтернативная энергетика и экология 52 (2007) 43–52.

12. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Сборник докладов всероссийского семинара «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Димитровград (2008) 101–112.

13. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Сборник докладов всероссийского семинара «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Димитровград (2008) 113–122.

14. Боярченков А.С., Поташников С.И. Вычислительные методы и программирование 10 (2009) 158–175.

15. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2010) 85–87.

16. Поташников С.И., Боярченков А.С., Ильина Н.Ю., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Труды всероссийской научно-практической

конференции с международным участием «Ядерная безопасность и нераспространение». Новоуральск (2010) 127–131.

17. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Journal of Nuclear Materials 419 (2011) 217–225.

18. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$: superionic transition in uranium dioxide. <http://arxiv.org/abs/1102.1553>

19. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Journal of Nuclear Materials 433 (2013) 215–226.

20. Поташников С.И. Молекулярно-динамическое моделирование и восстановление межатомных потенциалов $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$ с использованием графических процессоров: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург (2011).

21. Рисованный Д.В. Высокотемпературная диффузия ионов урана и кислорода в диоксиде урана: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург (2006).

22. Arima T., Yoshida K., Idemitsu K., Inagaki Y., Sato I., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 9 (2010) 1. doi: 10.1088/1757-899X/9/1/012003.

23. Kirk D.B., Hwu W.W. Programming Massively Parallel Processors: A Hands-on Approach. Morgan-Kaufmann, 2010. - 279 p.

24. Ryabov V.A. Physics Letters A 359 (2006) 61.

25. Berendsen H., Postma J., Van Gunsteren W., et al. J. Chem. Phys. 81(8) (1984) 3684.

26. Walker J.R., Catlow C.R.A. Journal of Physics C 14 (1981) 979.

27. Busker G., Ph.D. thesis, Imperial College, London (2002). <http://busker.org/thesis/>

28. Kupryazhkin A.Ya., Zhiganov A.N., Risovany D.V., Nekrasov K.A., et al., J. Nucl. Mater. 372 (2008) 233.

29. Morelon N.-D., Ghaleb D., Dellhaye J.-M., Van Brutzel L., Philosophical Magazine 83 (2003) 1533.

30. Yamada K., Kurosaki K., Uno M., et al., Journal of Alloys and Compounds 307 (2000) 1.
31. Basak C.B., Sengupta A.K., Kamath H.S., Journal of Alloys and Compounds 360 (2003) 210.
32. Arima T., Yamasaki S., Inagaki Y., Idemitsu K., Journal of Alloys and Compounds 400 (2005) 43.
33. Goel P., Choudhury N., Chaplot S.L. J. Nucl. Mater. 377 (2008) 438.
34. Yakub E., Ronchi C., Staicu D. J. Nucl. Mater. 389 (2009) 119.
35. Ginzburg B.M. Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 26(8) (2000) 65.
36. Thermophysical Properties Database of Materials for Light Water Reactors and Heavy Water Reactors. IAEA, Vienna (2006). http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1496_web.pdf
37. Skomurski F.N., Ewing R.C., Rohl A.L., Gale J.D., Becker U. Am. Miner. 91 (2006) 1761.
38. Tan A.H.H., Abramowski M., Grimes R.W., Owens S. Phys. Rev. B 72 (2005) 035457.
39. Castell M.R. Phys. Rev. B 68 (2003) 235411.
40. Matzke Hj., Inoue T., Warren R. J. Nucl. Mater. 91 (1980) 205.
41. Evarestov R., Bandura A., Blokhin E. Acta Materialia 57 (2009) 600.
42. Hall R.O.A., Mortimer M.J., Mortimer D.A.. J. Nucl. Mater. 148 (1987) 237.
43. Matzke Hj. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 83 (1987) 1121.
44. Ando K., Oishi Y. J. Nucl. Sc. Tech. 20 (1983) 973.
45. Reimann D.K., Lundy T.S. J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 511.
46. Sabioni A.C.S., Ferraz W.B., Millot F. J. Nucl. Mater. 257 (1998) 180.
47. Matzke Hj. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 1243.