

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕСТЕХЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ
 UO_{2-x}**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

А.Е. Галашев, К.А. Иваничкина

Электрохимическое восстановление металлического U из кристалла UO_2

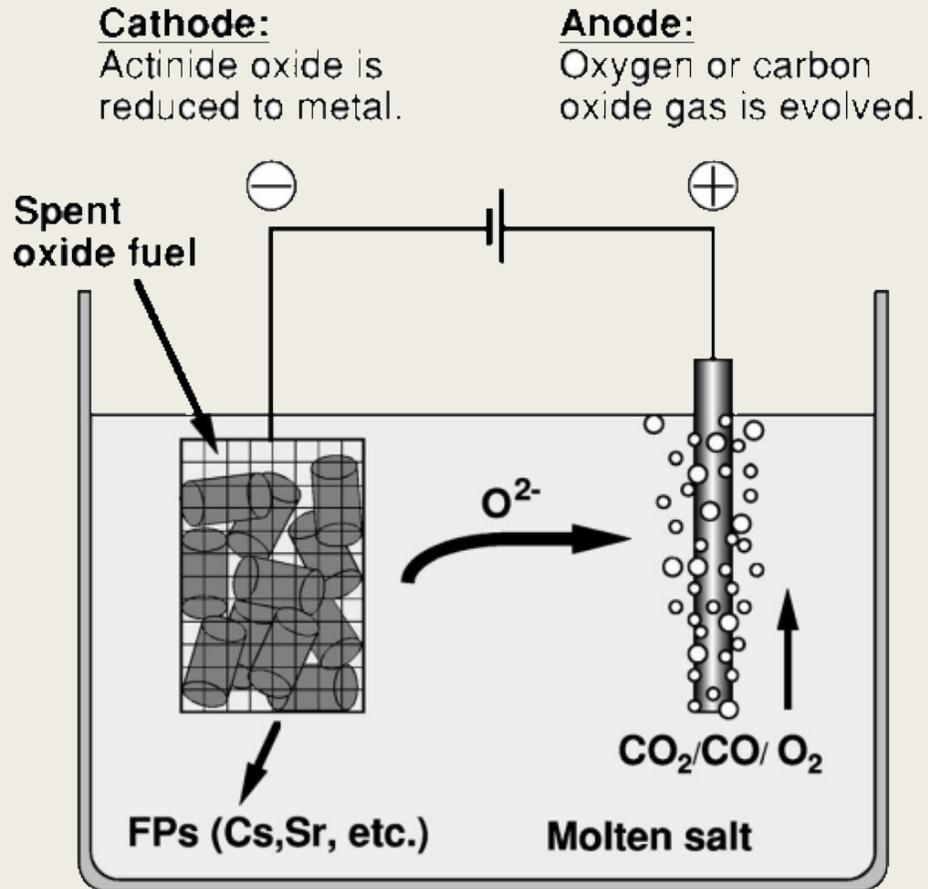


Рис.1 Схематичное представление процесса электрохимического восстановления.*

- Исследовалась часть катодного процесса, протекающего в пограничном слое « UO_2 – расплав»;
- Рассматривались обедненные кислородом (гипостехеометрические) фазы UO_{2-x} при относительно низкой температуре;
- Проверялась гипотеза о двухстадийном протекании процесса восстановления.

*Y.Sakamura, M.Kurata, T.Inoue *J. Electrochem. Soc.* N. 153, P. D31(2006) ;

МД – метод

- Метод классической молекулярной динамики (МД) – временная эволюция системы взаимодействующих атомов определяется интегрированием уравнений движения частиц;
- Возможность моделирования масштабных систем (сотни тысяч частиц);
- Относительно большие времена эволюции систем (~ 10 нс);
- Закон взаимодействия между частицами задается полуэмпирическими потенциалами.

МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

$$E^{COMB} = E^{bond} + E^{vdW} + E^{coul} + E^{other} + E^{self}$$

МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

$$E^{\text{COMB}} = E^{\text{bond}} + E^{\text{vdW}} + E^{\text{coul}} + E^{\text{other}} + E^{\text{self}}$$

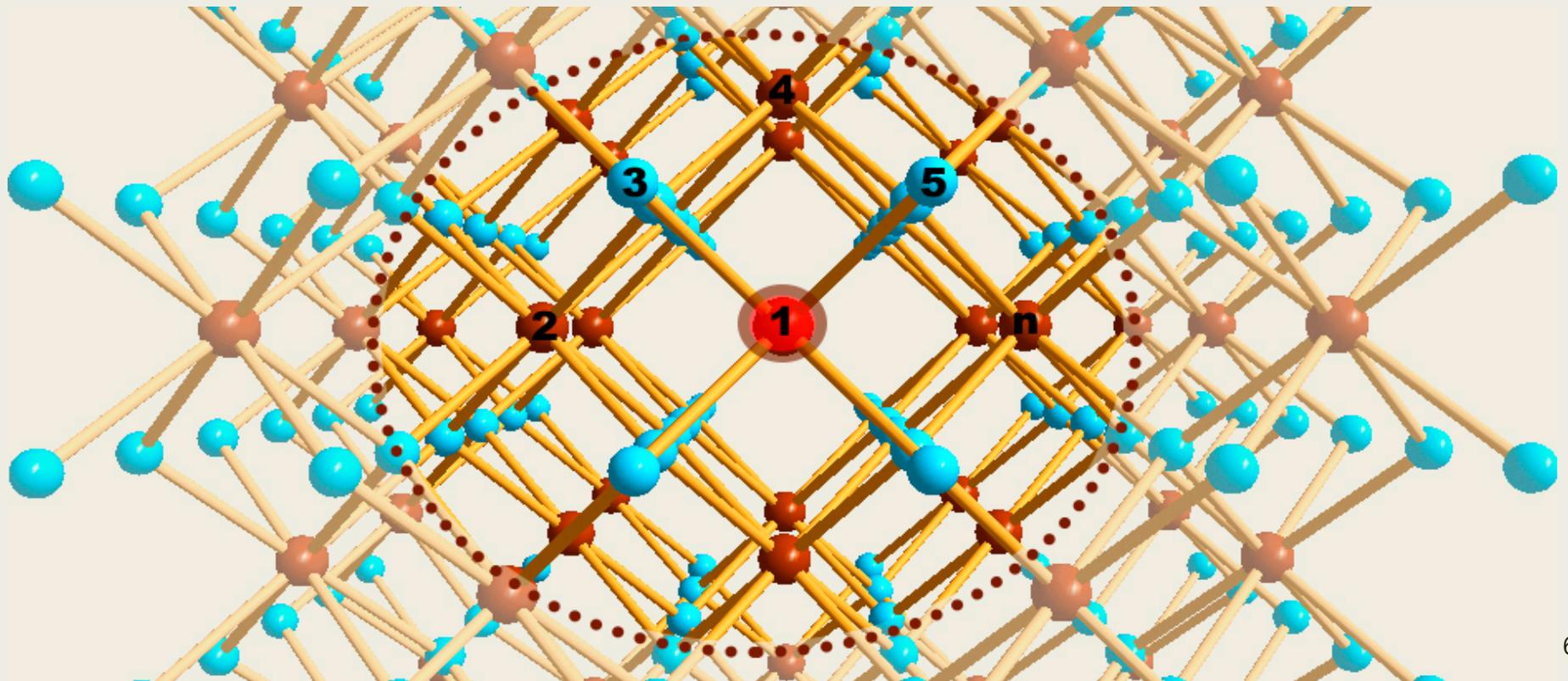
- Является функцией порядка связи (bond order):

$$\text{BO}_{ij} = \exp \left[\alpha_{\sigma} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{\beta_{\sigma}} \right] + \exp \left[\alpha_{\pi} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\pi}}{r_0} \right)^{\beta_{\pi}} \right] + \exp \left[\alpha_{\pi\pi} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_0} \right)^{\beta_{\pi\pi}} \right]$$

МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

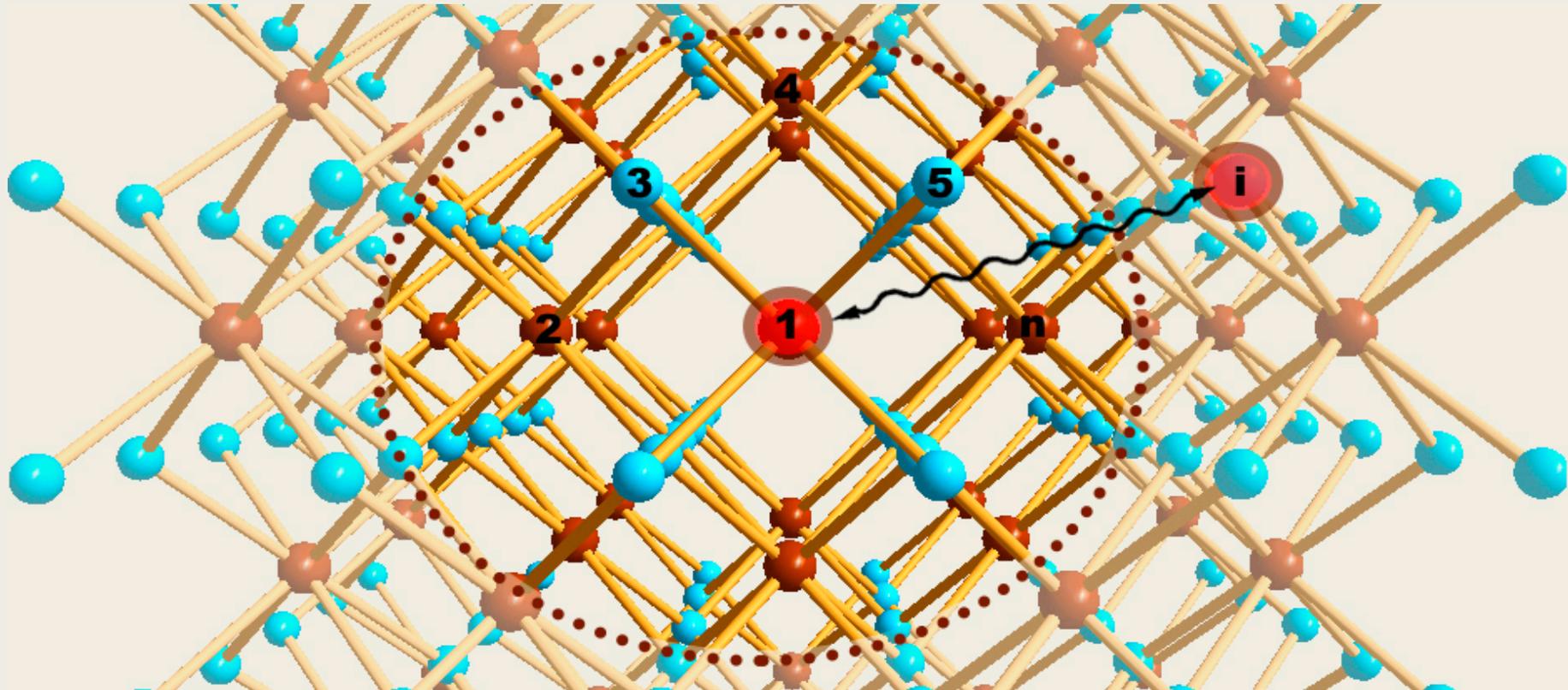
$$E^{\text{COMB}} = E^{\text{bond}} + E^{\text{vdW}} + E^{\text{coul}} + E^{\text{other}} + E^{\text{self}}$$



МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

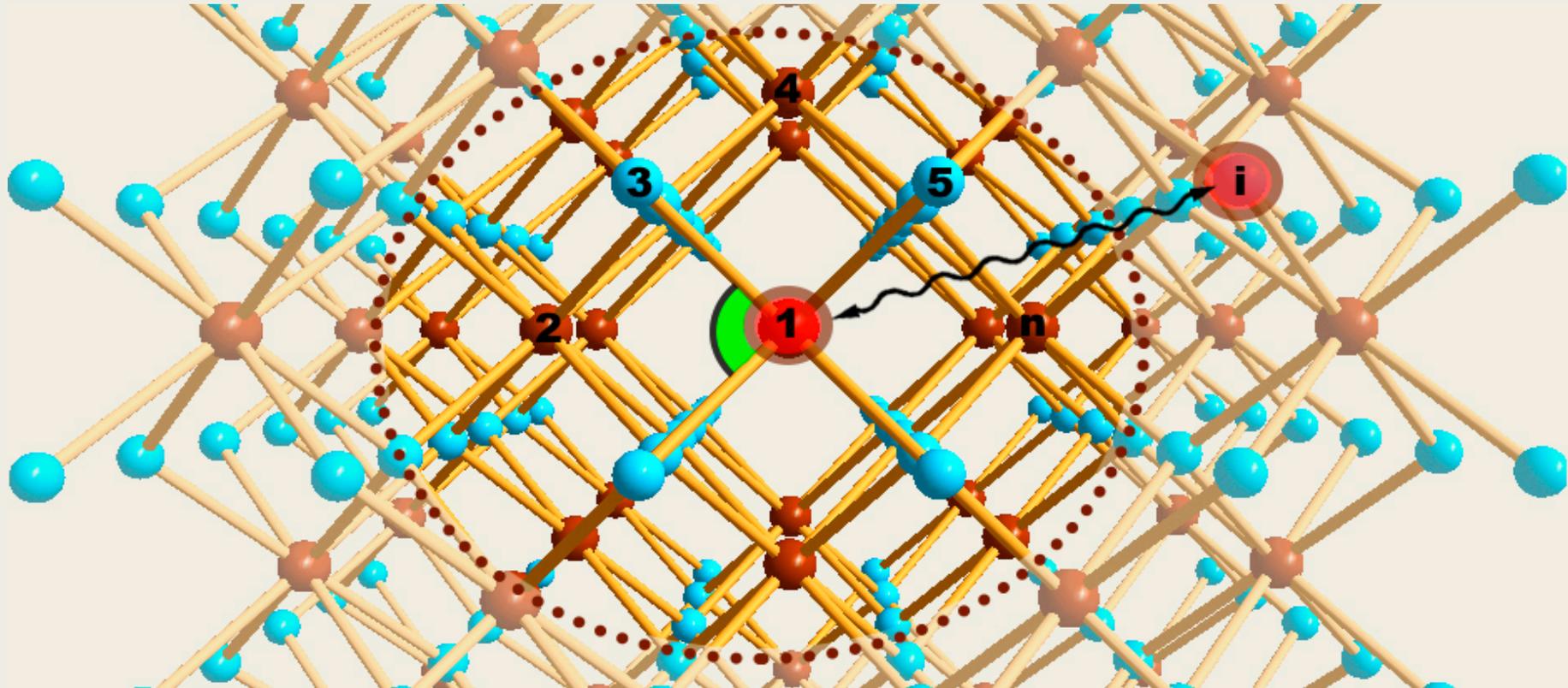
$$E^{\text{COMB}} = E^{\text{bond}} + E^{\text{vdW}} + E^{\text{coul}} + E^{\text{other}} + E^{\text{self}}$$



МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

$$E^{\text{COMB}} = E^{\text{bond}} + E^{\text{vdW}} + E^{\text{coul}} + E^{\text{other}} + E^{\text{self}}$$



МД – метод. Выбор полуэмпирического потенциала

- *Charge-optimized many-body* (COMB) - потенциал:

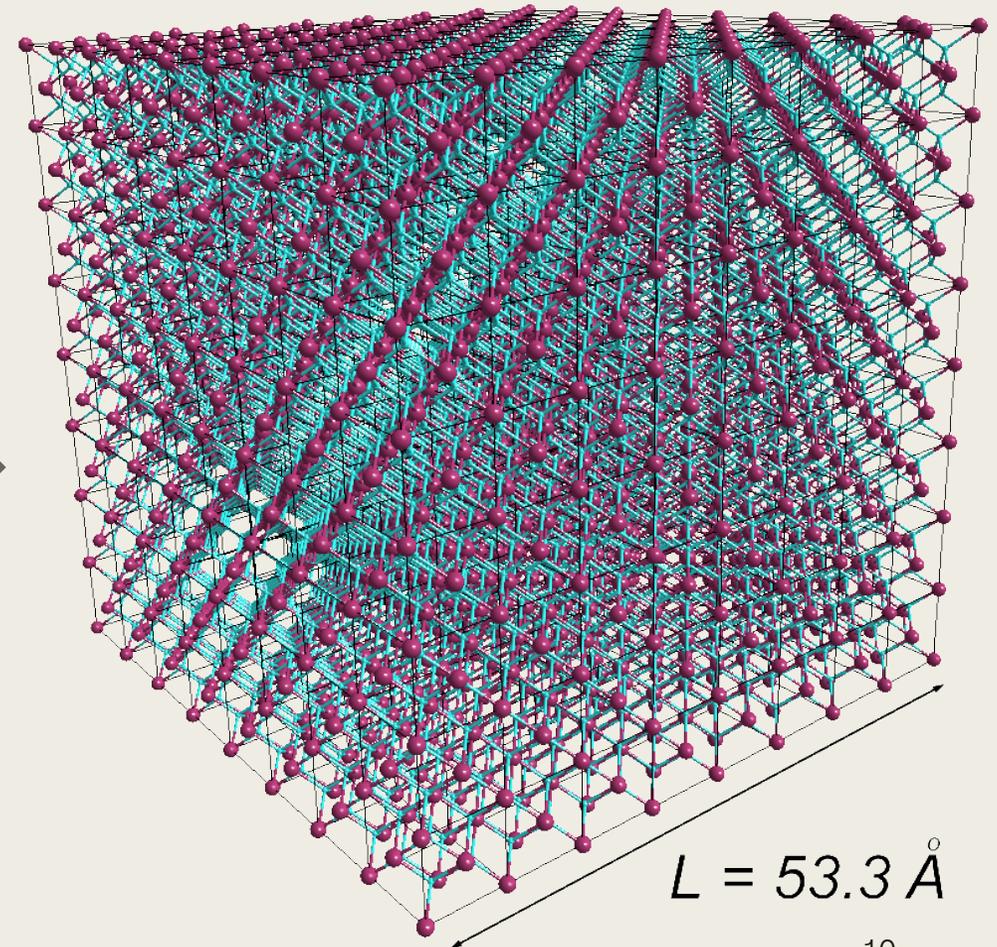
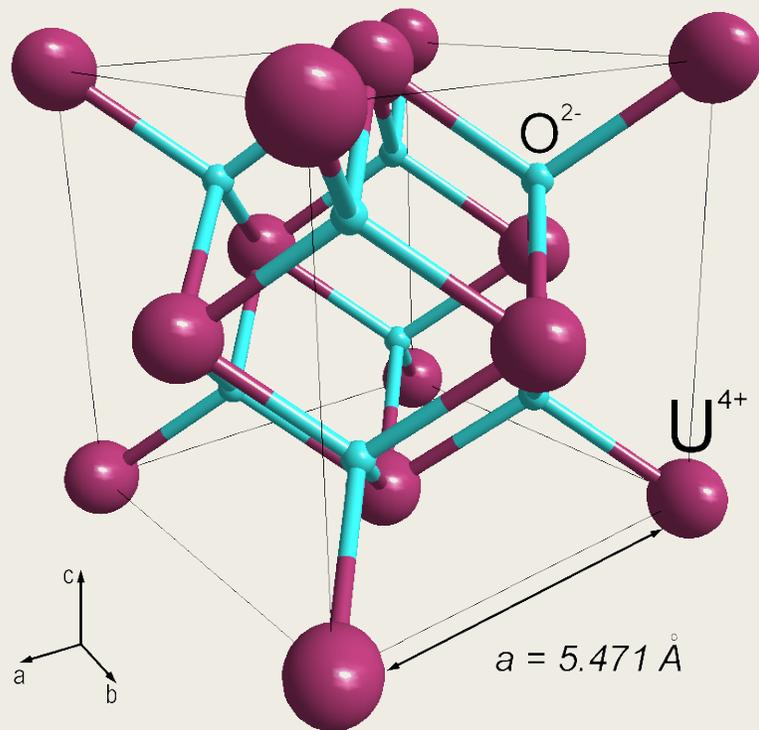
$$E^{COMB} = E^{bond} + E^{vdW} + E^{coul} + E^{other} + E^{self}$$

- Определяется энергией ионизации атома:

$$E^{self} = \sum_{i=1}^N \chi_i q_i + \frac{1}{2} J_i q_i^2$$

МД – метод. Создание модели.

- Формирование элементарной ячейки, ее трансляция;



МД – метод. Создание модели.

Условия МД-моделирования:

- Система содержала 12'000 – 5'000 атомов;
- Система находилась в NPT ансамбле;
- Использовались периодические граничные условия;
- $T = 923 \text{ K}$;
- Время моделирования: 10 ÷ 18 нс.

Допущение модели

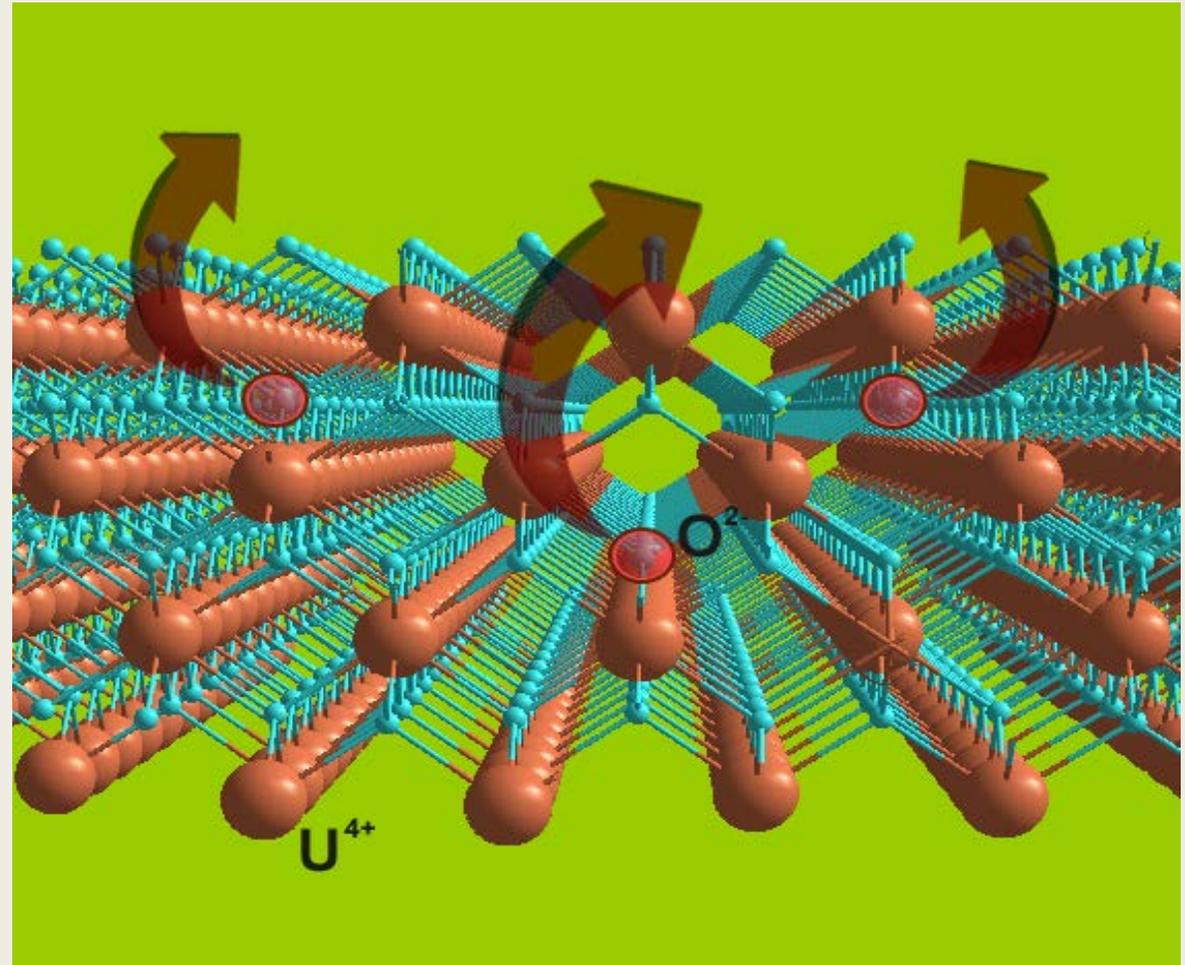
Ионы O^{2-} изымались из соединения произвольно;



На месте изъятых кислорода оставались не взаимодействующие со средой вакансии;



Это дало возможность использовать один потенциал (с одним набором параметров) для всех систем.



Основные результаты: Радиальная функция распределения

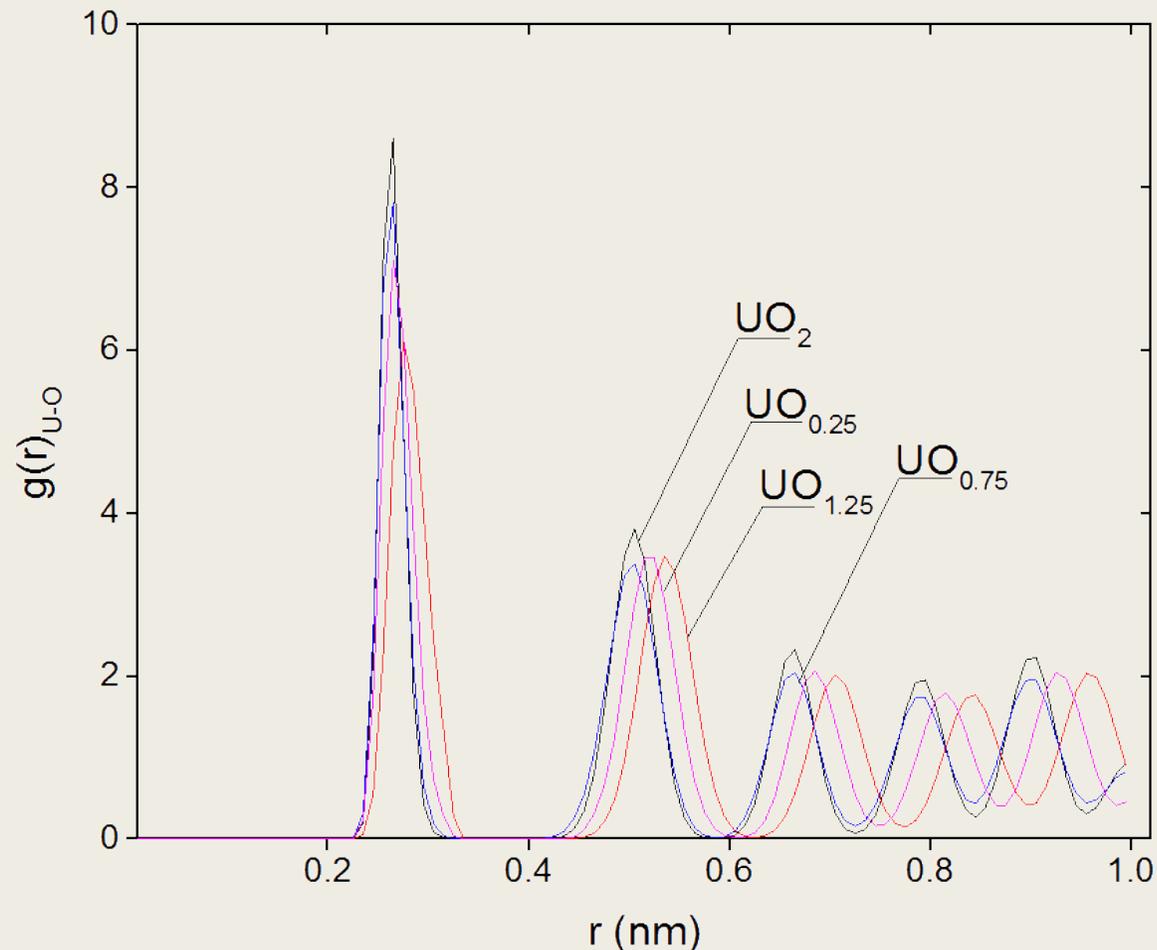


Рис.2 Функция радиального распределения для соотношения N_O/N_U : 2, 1.75, 0.75, 0.25

- Для всех систем сохраняется кристаллическая структура;
- Пики смещаются вправо — увеличивается расстояние U-O — структура разрыхляется;
- Наибольшее смещение характерно для соединения U_3O_4

Основные результаты: Самодиффузия атомов O

- Соотношение Эйнштейна:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle$$

- Пик внутренней энергии (E_p) соответствует соединению U_3O_4

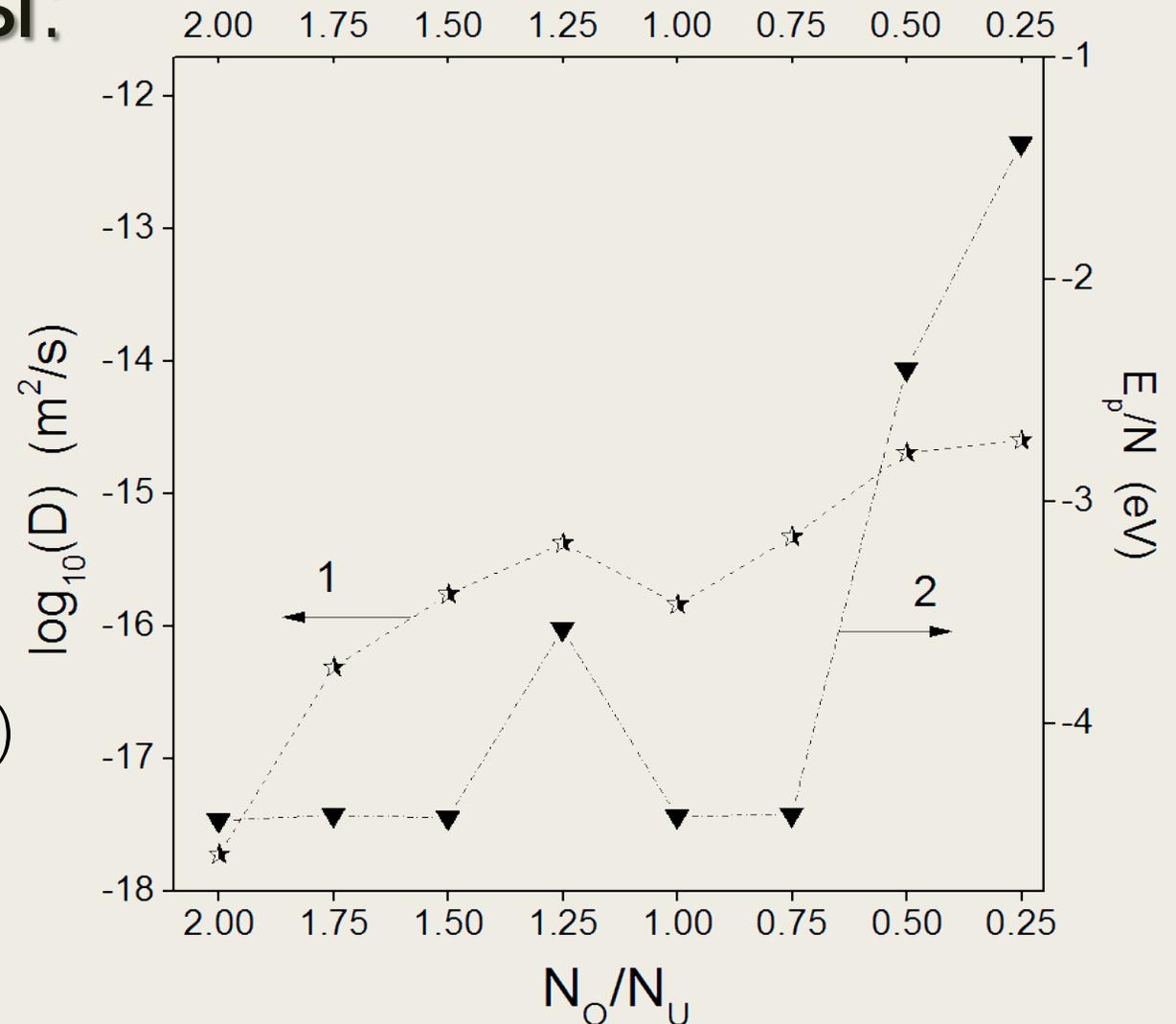


Рис.3. 1 – зависимость самодиффузии кислорода $\log_{10}(D)$ от концентрации O в соединении UO_{2-x} ; 2 – зависимость удельной внутренней энергии E_p от количества кислорода в соединении UO_{2-x} .

Основные результаты: Модули упругости

Закон Гука в общем виде устанавливает связь между возникающими, вследствие приложенной деформации, напряжениями:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Где σ_{ij} - компонента тензора напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{ab} = & - \left[m v_a v_b + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \right. \\ & + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) + \\ & \left. + Kspace(r_{ia}, F_{ib}) + \sum_{n=1}^{N_f} (r_{ia}, F_{ib}) \right] \end{aligned}$$

Основные результаты: Модули упругости

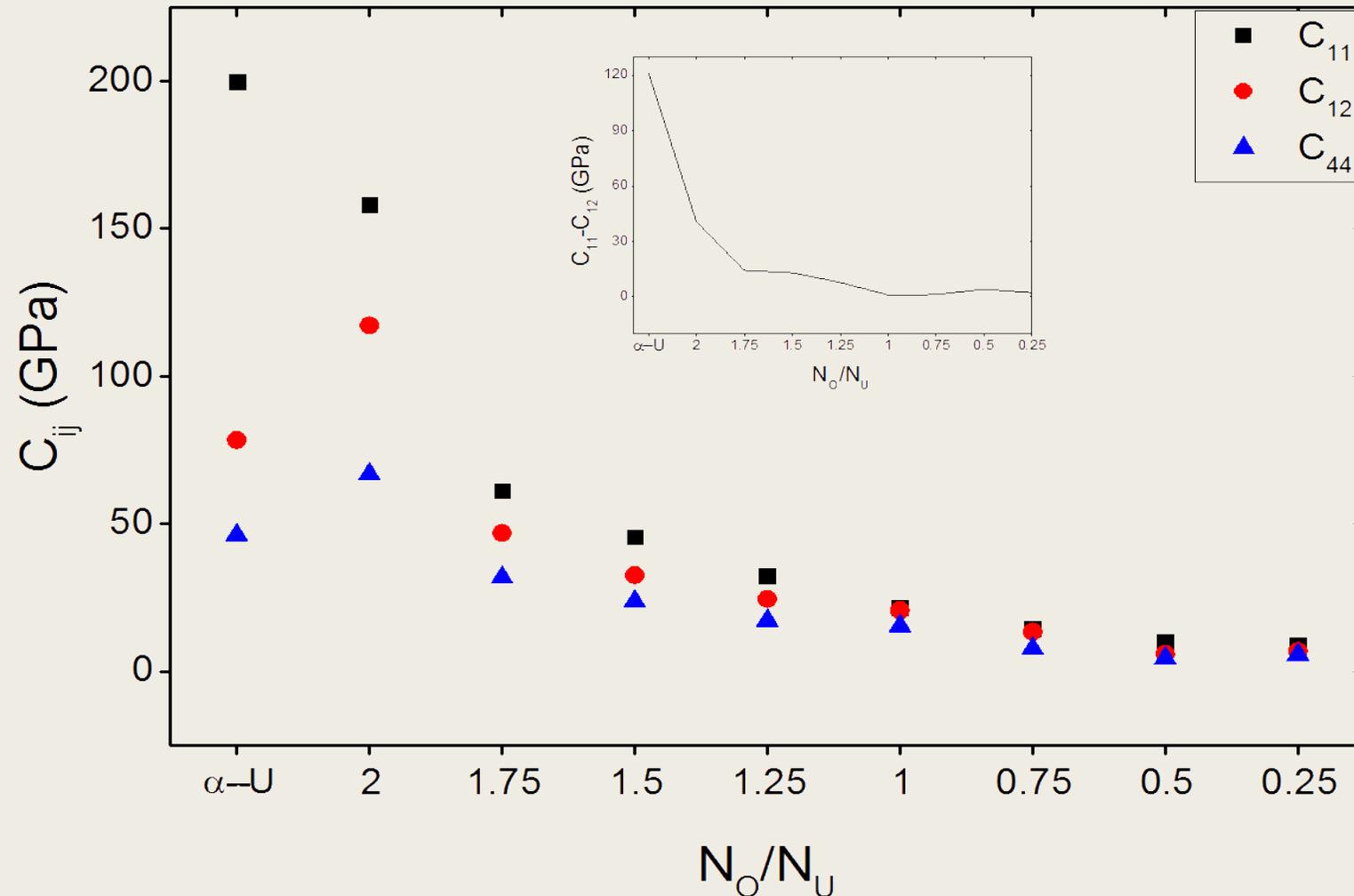


Рис.4. Зависимость статических модулей упругости C_{11} , C_{12} , C_{44} (в ГПа) от содержания кислорода в соединении UO_{2-x} . На вставке представлено поведение критерия устойчивости $C_{11}-C_{12}$ в зависимости от содержания кислорода

Выводы

- Была создана модель, отражающая поведение гипостехеометрических фаз UO_{2-x} в условиях электролитического восстановления;
- Для исследуемых фаз получены значения коэффициентов самодиффузии кислорода;
- Рассчитаны модули упругости C_{11} C_{12} C_{44} , их анализ показал, что в процессе выхода кислорода из системы, происходит разрыхление фаз, однако, кристаллическая структура ни в одном из случаев не нарушается;
- Проанализировав представленные зависимости, нами было выдвинуто предположение о формировании, в процессе восстановления из UO_2 , переходной фазы U_3O_4

Спасибо за внимание!