

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УРАНА

Д.Е. Смирнова

Объединённый институт высоких температур РАН,
Москва, 125412, Ижорская, 13/2

Аннотация

Предлагается новый потенциал межатомного взаимодействия для урана. Потенциал построен в рамках модели погруженного атома. В качестве опорных данных при оптимизации потенциальных функций используются значения сил, энергий и напряжений, полученные из *ab initio* расчетов. Потенциал применен для изучения свойств кристаллических фаз урана. Установлено, что параметры решеток α -урана и γ -урана, упругие модули, изохора, кривая “холодного сжатия” и энергии образования вакансий хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и результатами расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности. Потенциал позволяет моделировать фазовые переходы первого рода между γ -ураном и жидкостью и между γ -ураном и α -ураном. Определены температуры плавления урана при давлениях до 80 ГПа и температура фазового перехода между γ -структурой и α -структурой при ~ 3 ГПа.

DEVELOPMENT OF A NEW INTERATOMIC POTENTIAL FOR INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF URANIUM

D.E. Smirnova

Joint Institute for High Temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412

Using force-matching method a new interatomic potential for uranium is developed that allows to study structure and properties of α -U, γ -U and liquid uranium. The potential is fitted to the forces, energies and stresses obtained from *ab initio* calculations. The model gives a good comparison with the experimental and *ab initio* data on the lattice constants of α -U and γ -U, the elastic constants, the room temperature isotherm, the normal density isochore and the vacancy formation energies. The calculated melting line of uranium at pressures up to 80-GPa and the temperature of the α -U — γ -U transition at 3-GPa agree well with the experimental phase diagram of uranium.

1. ВВЕДЕНИЕ

Длительное время уран активно применяется в энергетических установках, как в чистом виде, так и в составе сплавов, но при этом его теплофизические и прочностные свойства ещё не до конца изучены. В последние годы задача исследования урана является особенно актуальной в связи с осуществлением масштабной программы по разработке новых топливных материалов с уменьшенным содержанием обогащенного урана. Исходя из этого, требуется провести полный анализ прочностных и теплофизических свойств компонентов топливных сплавов, а также механизмов изменения их структуры под действием облучения и нагрева. Построение адекватной молекулярно-динамической модели урана позволило бы получить более полную информацию о свойствах вещества и могло бы быть полезно при постановке экспериментов, для прогнозирования поведения урана в различных условиях эксплуатации и, следовательно, для возможной модернизации топливно-энергетических систем и обеспечения безопасности сопутствующих процессов.

Известно, что в реальном уране в зависимости от условий стабильными могут быть четыре фазы: низкотемпературная орторомбическая α – фаза (α -U, схематически изображена на рис. 1), тетрагональная β – фаза (β -U), оцк γ -фаза (γ -U) и жидкость.

При $P=0$ ГПа и $T=935$ К α -U переходит в фазу β -U, которая существует в очень малом интервале дав-

лений и температур и при 1045 К превращается в γ -U. При 1406 К происходит плавление γ -U. Практический интерес представляют кристаллические модификации α -U и γ -U и жидкий уран. Проведенный анализ литературных данных показывает, что на данный момент нет надежного потенциала межатомного взаимодействия, позволяющего адекватно воспроизводить все перечисленные выше структуры урана. Поэтому задачей настоящей работы являлось построение потенциала, грамотно описывающего структуру и свойства α -U и γ -U и жидкости, а также фазовые переходы между ними.

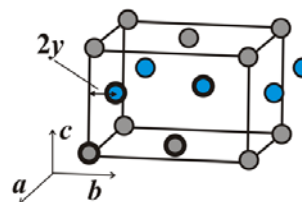


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической решетки фазы α -U, y – безразмерный параметр решетки, указывается далее в долях длины ребра b

2. МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Предложенный в настоящей работе потенциал построен методом “согласования по силе” [1] в рамках модели погруженного атома [2], которая позволяет

учитывать не только парное, но и коллективное взаимодействие атомов в металле. Идея метода “согласования по силе” заключается в конструировании потенциала по *ab initio* данным. Процесс конструирования можно разделить на два основных этапа.

Сначала подготавливается база “эталонных данных”, состоящая из сил, энергий и напряжений, рассчитанных в рамках теории функционала плотности для эталонных структур. Эталонные структуры представляют собой небольшие (~120 атомов) модели структуры α -U, γ -U и жидкого урана при различных плотностях и температурах, с периодическими граничными условиями (ПГУ) по всем трем направлениям. Всего база “эталонных данных” включает информацию о 34 структурах.

Для каждой структуры с помощью программного кода VASP [3] выполняется расчет межатомных сил, энергий и напряжений. Затем с применением кода *potfit* [4] проводится оптимизация потенциальных функций. В ходе оптимизации требуется найти потенциал, наилучшим образом воспроизводящий “эталонные данные”. Далее полученный потенциал проверяется путем тестовых молекулярно-динамических расчетов структуры и свойств урана и сравнения результатов с опубликованными экспериментальными данными. Если при проверке наблюдается недостаточное согласие, конструирование потенциала начинается заново с корректировкой всех стадий.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ УРАНА

3.1. Расчет структуры и упругих свойств

При проверке полученного потенциала в первую очередь требуется определить, верно ли он воспроизводит параметры решетки основных кристаллических фаз урана и соответствующие упругие модули. Сравнение полученных параметров решетки с соответствующими экспериментальными значениями [5,6] показывает, что предложенный потенциал позволяет воспроизводить структуру урана как при низких, так и при высоких температурах с хорошей точностью (с погрешностью в пределах $1 \div 2$ %, см. Табл. 1). В результате расчетов модуля всестороннего сжатия B и упругих постоянных урана установлено, что потенциал воспроизводит указанные величины с точностью $20 \div 40$ %.

3.2. “Холодное сжатие” α -урана

Расчет кривой “холодного сжатия” α -U выполняется двумя способами. В первом случае проводится несколько независимых вычислений при заданных отношениях V/V_0 так, что в каждом случае все компоненты давления равны, т.е. $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$. Полученные результаты отмечены на рис. 2 незакрашенными треугольниками. Видно, что при $V/V_0 > 0.8$ результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом, но при дальнейшем сжатии оказываются несколько завышенными. Во втором случае моделируется непрерывное равномерное сжатие α -U по всем осям. При таком подходе условие равенства компонент давления при всех значениях V/V_0 не выполняется, и по мере

сжатия модели кристаллическая решетка фазы деформируется. При $V/V_0 \sim 0.8$ разность между P_{xx} и P_{zz} составляет ~ 20 ГПа, что приводит к необратимой деформации решетки.

Таблица 1

Параметры решетки (a, b, c - в Å, y - в долях b) и упругие модули (в ГПа) кристаллических фаз урана, рассчитанные с полученным потенциалом

Новый потенциал	<i>ab initio</i> [5]	<i>ab initio</i> [6]	Эксперимент [7, 8]	
α -U				
a	2.8361	2.845	2.800	2.8537
b	5.7604	5.818	5.896	5.8695
c	4.9551	4.996	4.893	4.9548
y	0.1015	0.103	0.097	0.1025
V_0	20.238	20.674	20.194	20.747
E_{coh}	-4.20	-	-	-4.22
c_{11}	151	300	296	215
c_{22}	218	220	216	199
c_{33}	330	320	367	267
c_{12}	109	50	60	46
c_{13}	130	5	29	22
c_{23}	108	110	141	108
B	149	133	149	135.5
γ -U				
a	3.493	-	3.430	3.470
V_0	21.309	-	20.180	20.890
B	95.0	-	176.0	113.3

Примечание. Величина объема на атом V_0 указывается в Å³. Для сравнения приводятся результаты *ab initio* расчетов и экспериментальные данные (полученные при нулевом давлении и 298 К для α -U и при ~ 900 К – для γ -U, молекулярно-динамические расчеты выполняются для тех же температур). Также в таблице дано значение когезионной энергии α -U в сравнении с известной величиной [10] (в эВ).

Значения давления, полученные при больших степенях сжатия для деформированного урана, хорошо согласуются с результатами экспериментов [8,9]

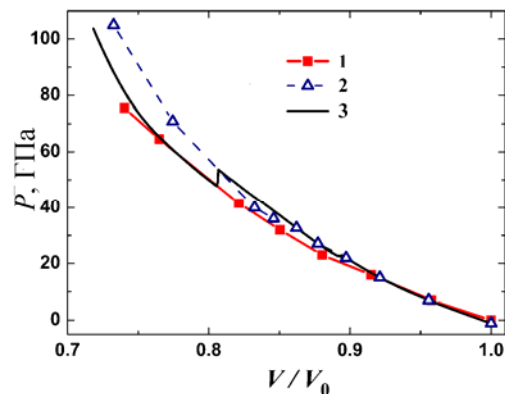


Рис. 2. Кривая “холодного сжатия” α -U. 1 – экспериментальные данные [8,9]; 2 – результаты молекулярно-динамического расчета, проведенного при условии, что $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$; 3 – результаты расчета, полученные при равномерном сжатии урана по всем трем осям

3.3. Изохора α -урана при нормальной плотности

С помощью полученного потенциала было изучено поведение орторомбической низкотемпературной фазы α -U при изохорическом нагреве. Полученная зависимость давления от температуры при фиксированном объеме хорошо согласуется с экспериментальными данными [11]. Результаты проведенного сравнения изображены на рис. 3. При этом было установлено, что величины среднего теплового смещения атомов по разным осям анизотропной решетки α -U различаются. Наибольшее значение смещения наблюдается вдоль оси a , где атомы наиболее близки. Этот вывод подтверждается опубликованными ранее результатами дифракционных исследований анизотропии тепловых колебаний в уране [12,13].

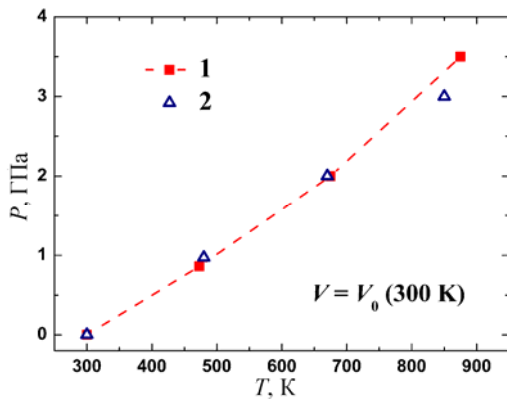


Рис. 3. Изохора фазы α -U. 1 – экспериментальные данные [11]; 2 – результаты молекулярно-динамического расчета, выполненного при фиксированном объеме урана соответствующем равновесному атомному объему α -U при 300 K (V_0)

3.4. Расчет энергии образования вакансий

Выявление механизмов образования и диффузии дефектов в твердом теле является одной из важнейших задач, существенных при изучении прочностных свойств. Кроме того, правильное описание динамики дефектов является необходимым условием для моделирования процессов возникновения и распространения радиационных повреждений в материале. При разработке потенциала учитывается возможность его применения для расчета прочностных свойств урана и эволюции радиационных повреждений. Вычисляются энергии образования вакансий в кристаллических фазах урана. Данная энергия определяется как

$$E_{vac}^f = E_{(n-1)} - \frac{n-1}{n} E_n, \quad (1)$$

где n – число атомов в модели без вакансии (250 для γ -U); E_n – энергия идеальной решетки; E_{n-1} – энергия решетки с вакансией. Значения E_n и E_{n-1} определяются в результате структурной релаксации соответствующих кристаллических решеток. Для γ -U релаксация решетки с вакансией проводится не для всей расчетной ячейки, а только для части атомов, расположенных на расстоянии менее 5.26 Å от вакансии. Это дополнительное условие вызвано тем, что при низких температурах γ -структура нестабильна и в ходе релаксации довольно сильно деформируется. Результаты,

полученные для обеих фаз, представлены в Табл. 2 и Табл. 3. Для γ -U известна экспериментально полученная энергия образования вакансии, в то время как при изучении α -U можно ориентироваться только на опубликованные расчетные значения.

Таблица 2

Энергия образования вакансии в α -U, эВ

EAM U. [14]	<i>ab initio</i> [6]	<i>ab initio</i> [15]	Настоящая работа
1.39÷1.50	1.95	1.86	2.14

Таблица 3

Энергия образования вакансии в γ -U, эВ

EAM U. [14]	<i>ab initio</i> [16]	<i>ab initio</i> [15]	Эксп. [17]	Настоящая работа
1.75	1.08	1.384	1.20 ± 0.25	1.52

4. РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Разрабатываемый потенциал предполагается применять для расчета свойств и структуры α -U, γ -U, жидкого урана и фазовых переходов первого рода между ними. Для проверки пригодности потенциала к решению поставленной задачи были рассчитаны элементы фазовой диаграммы урана, а именно линия плавления и температура перехода α -U ↔ γ -U.

Для вычисления температур фазовых переходов применяется так называемый метод двухфазного моделирования [18], позволяющий моделировать в расчетной ячейке межфазную границу между двумя исследуемыми структурами. В зависимости от температуры при заданной степени сжатия граница может двигаться в сторону роста одной из фаз или находиться в равновесном состоянии. В расчете определяется температура равновесия межфазной границы, которая соответствует температуре плавления. Изображения соответствующих межфазных границ приведены на рис. 4. Структура расчетной ячейки при моделировании перехода между жидкостью и оцк-ураном изображена на рис. 4а, фрагмент модели межфазной границы между кристаллическими фазами урана приведен на рис. 4б. Модели содержали ~ 20000 атомов в расчетных ячейках (также с ПГУ по x, y, z).

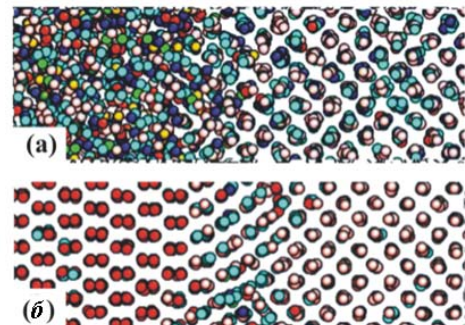


Рис. 4. Фрагменты моделей межфазных границ: а – межфазная граница между жидкостью (слева) и оцк γ -U (справа), б – граница между низкотемпературной фазой α -U (слева) и оцк γ -U (правая часть рисунка)

Продолжительность одного молекулярно-динамического расчета для определения температуры фазового перехода α -U \leftrightarrow γ -U составляет 10 нс. Чтобы исключить возможное влияние β -U, исследуется система при $P \sim 3$ ГПа. При температурах менее 800 К наблюдается рост низкотемпературной фазы α -U. При температурах выше 800 К α -U переходит в фазу γ -U. При 800 К наблюдается равновесие между обеими фазами. Таким способом установлено, что температура фазового перехода при 3 ГПа составляет 800 ± 50 К в хорошем согласии с экспериментом.

Расчитанные точки нанесены на экспериментально полученную фазовую диаграмму урана (рис. 5).

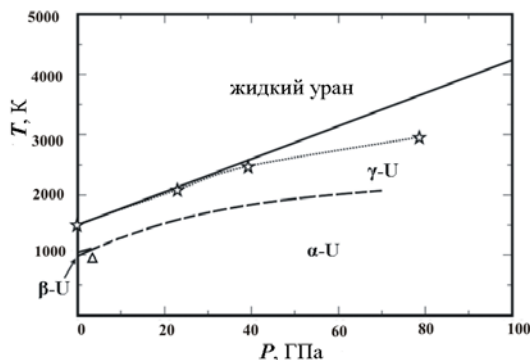


Рис. 5. Фазовая диаграмма урана

Сплошной линией и пунктиром показаны результаты экспериментальных исследований структуры урана [8]; звездами – результаты молекулярно-динамического расчета температуры плавления, проведенного с предложенным потенциалом. Отдельным треугольником отмечена полученная в расчете температура фазового перехода между α -U и γ -U (при ~ 3 ГПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках модели погруженного атома разработан потенциал межатомного взаимодействия для урана, позволяющий воспроизводить α -U, γ -U и жидкий уран, а также фазовые переходы первого рода между ними. Построенный потенциал применен для расчета структуры и свойств кристаллических фаз урана (параметров решетки, упругих модулей, кривой “холодного сжатия”, изохорического нагрева и энергии образования вакансии). Полученные значения согласуются с известными экспериментальными данными.

Расчитаны температуры плавления урана при давлении до 80 ГПа и определена температура фазового перехода α -U \leftrightarrow γ -U при ~ 3 ГПа.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает, что предложенный потенциал дает хорошее количественное описание свойств твердого и жидкого урана при давлении P от 0 до 80 ГПа и температурах T до 2500 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и проблем управления РАН «Физико-химическая механика неравновесных систем» (№ОЭ-12), программы фундаментальных исследований президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических

воздействий и физика сильно сжатого вещества» (разделы 1 и 2) и гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований 09-08-01116а.

Расчеты проводились на вычислительных кластерах МИРТ-60 кафедры информатики МФТИ и МВС-100К (МСЦ РАН).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a, b, c – параметры кристаллической решетки урана, приведены в ангстремах (\AA), 1\AA равен 10^{-10} м;
 u — безразмерный параметр решетки α -урана, приводится в долях ребра b ;
 P — давление, Па;
 T — температура, К;
 V — атомный объем, $\text{\AA}^3/\text{атом}$;
 V_0 — равновесный атомный объем, $\text{\AA}^3/\text{атом}$;
 P_{xx} — компонента давления вдоль оси x , Па;
 P_{yy} — компонента давления вдоль оси y , Па;
 P_{zz} — компонента давления вдоль оси z , Па;
 E_{coh} — когезионная энергия, эВ. $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж;
 $c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{12}, c_{23}, c_{13}$ — упругие постоянные, ГПа
 n — число атомов в расчетной ячейке;
 E_n — полная энергия системы, содержащей n атомов в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями (ПГУ) по всем направлениям, эВ;
 E_{n-1} — полная энергия системы, содержащей $n-1$ атомов в расчетной ячейке с ПГУ, эВ;
 E_{vac}^f — энергия образования единичной вакансии, эВ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ercolessi F., Adams J.B. Interatomic potentials from first-principles calculations: the Force-Matching method // Europhys. Lett. — 1994. — V. 26. — P. 583.
2. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. — 1984. — V. 29. — N12. — Pp. 6443–6453.
3. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — N16. — P. 11169–11186.
4. Brommer P., Gähler F. Effective potentials for quasicrystals from ab-initio data // Phil. Mag. — 2006. — V.86. — Pp. 753–758.
5. Söderlind P. First-principles elastic and structural properties of uranium metal // Phys. Rev. B. — 2002. — V66. — N 8 — P. 085113.
6. Taylor C.D. Evaluation of first-principles techniques for obtaining materials parameters of α -uranium and the (001) α -uranium surface // Phys. Rev. B. — 2008. — V.77. — N9. — P. 094119.
7. Barrett C.S., Mueller M.H., Hitterman R.L. Crystal structure variations in alpha uranium at low temperatures // Phys. Rev. — 1963. — V. 129. — N 2. — P. 625–629.
8. Yoo C.-S., Cynn H., Söderlind P. Phase diagram of uranium at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B. 1998. — V.57. — N 17. — Pp. 10359–10362.
9. Akella J., Smith G.S., Grover R., Wu Y., Martin S. Static EOS of uranium to 100 GPa pressure // High. Pres. Res. — 1990. — V. 2. — N 5 & 6. — Pp. 295–302.
10. Kaptay G., Csicsovszki G., Yafmaee M.S. Estimation of the absolute values of cohesion energies of pure metals // Materials' World (e-journal with ISSN 1586-0140, URL: http://materialworld.fw.hu), July 2001.
11. Zhao Y., Zhang J., Brown D.W., Korzekwa D.R., Hixson R.S. Equations of state and phase transformation of depleted uranium DU-238 by high pressure-temperature diffraction studies // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 75. — N 17. — P. 174104.

12. Blanter M.S., Glazkov V.P., Somenkov V.A.. Anisotropy of thermal vibrations and polymorphic transformations in lanthanum and uranium // *phys. stat. sol. (b)* — 2009 — V.246. — N5. — Pp.1044–1049.
13. Блантер М.С., Глазков В.П., Соменков В.А. Изменение тепловых смещений в сплавах урана и плутония и механизм стабилизации высокотемпературных фаз легированием // *Физика металлов и металловедение*. Т. 101. № 2. 2006. С. 171–176.
14. Pascuet M.I., Fernández J.R., Monti A.M. Many body interatomic interaction for uranium // *Proceedings of international conference “Multiscale modeling of microstructure evolution in materials”*. 2008. P. 437-440.
15. Beeler B., Good B., Rashkeev S., Deo C., Baskes M., Okuniewski M. First principles calculations for defects in U // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2010. — V.22. — P.505703.
16. Xiang S., Huang H., Hsiung L.M. Quantum mechanical calculations of uranium phases and niobium defects in gamma-uranium // *Journ. of Nucl. Mat.* — 2008. — V.375.— P.113.
17. Matter H., Winter J., Triftshäuser W. Investigation of vacancy formation and phase transformation in uranium by positron annihilation // *Journ. of Nucl. Mat.* — 1980. — V. 88.— Pp. 273–278.
18. Morris J.R., Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Phys. Rev. B*. — 1994. — V.49. — N5. — Pp.3109–3115.