

Научно-координационная сессия «Исследования неидеальной плазмы»
Москва, 2007

***Моделирование плавления и
 λ -перехода в ионной системе
стехиометрического диоксида урана***

Е.С.Якуб

***Одесский государственный экономический университет,
Одесса, Украина***





Проблема

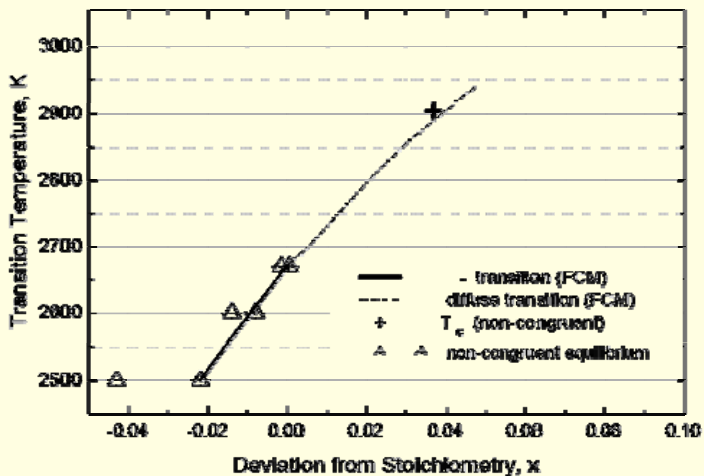
Существует ли λ -переход (Bredig transition) в диоксиде урана?

- Экспериментально установлено наличие перехода в суперионное состояние у BeF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 (флюоритная структура).
- Не найден λ -переход в MgF_2 (структура рутила), MgCl_2 (структура $\text{Na}_{(1/2)}\text{Cl}$)...
- Есть ли λ -переход в флюоритной структуре UO_2 ?
 - Нейтронный эксперимент – $T_\lambda = 2760 \text{ K}$
 - Лазерный нагрев – переход (пока) не обнаружен



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

λ -переход в нестехиометрической системе U-O



E.Yakub, C. Ronchi and I. Iosilevski, *J.Phys.:Condens.Matter* **18**, 1227 (2006)



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

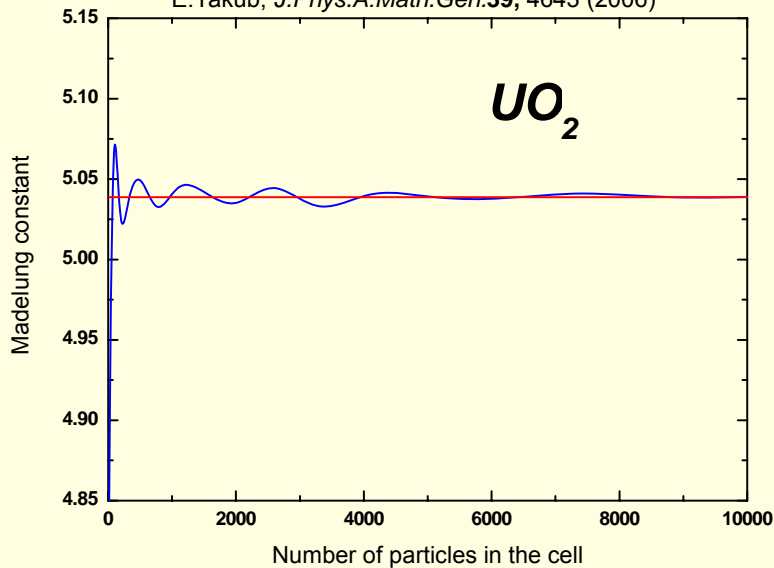
- **Постановка задачи:** Найти параметры ионной модели, описывающей физические свойства диоксида урана в широком интервале температур, вплоть до температуры плавления, и проверить, существует ли в ней λ -переход?
- **Метод:** молекулярная динамика



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Постоянная Маделунга для флюоритной структуры

E. Yakub, *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**, 4643 (2006)





Ионная модель диоксида урана

$$\Phi(r_{\alpha\beta}) = \Phi^{(S)}(r_{\alpha\beta}) + \zeta^2 \Phi^{(C)}(r_{\alpha\beta})$$

$$\Phi^{(S)}(r_{\alpha\beta}) = \Phi_R(r_{\alpha\beta}) + \Phi_B(r_{\alpha\beta}) + \Phi_D(r_{\alpha\beta})$$

$$\Phi_R(r_{\alpha\beta}) = b_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{a_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}}{b_{\alpha\beta}}\right)$$

$$\Phi_B(r_{\alpha\beta}) = D_{\alpha\beta} \left[\exp\left(-2\beta_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}^*)\right) - 2 \exp\left(-\beta_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}^*)\right) \right]$$

$$\Phi_D(r_{\alpha\beta}) = -\frac{C_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6}$$



Калибровка модельных потенциалов

Воспроизведение плотности твердого UO_2 в широком интервале температур (300-3000 К);

Методика определения параметров:

Итеративный расчет холодного давления и МД (при высоких температурах);

Результат: Степень ионности: $\zeta=0.5552$

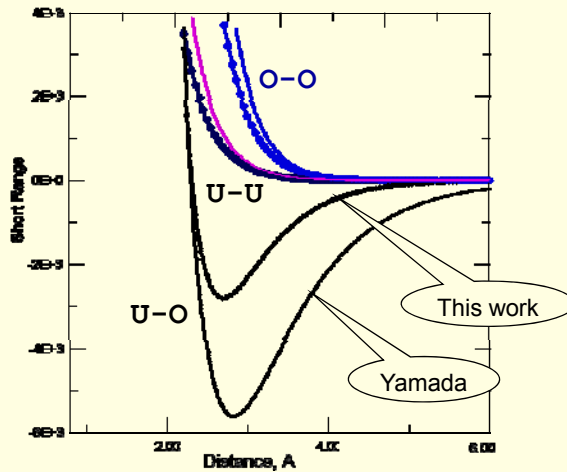
Эффективные заряды: $Z(\text{U}^{4+})=2.22$; $Z(\text{O}^{2-})=1.11$;

Энергия ковалентной связи U-O: **0.5 eV**; ...



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Короткодействующие потенциалы

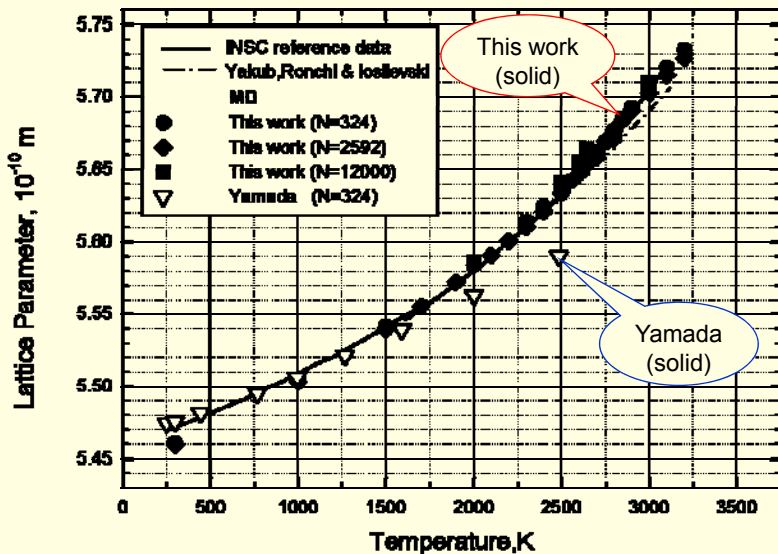


E.Yakub, C.Ronchi, and D.Staicu, *J. Chem. Phys.* **127**, 094508 (2007)



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Параметр решетки твердого UO_2





Упругие постоянные – сравнение моделей

<i>Model</i>	C_{11}	C_{12}	C_{44} (GPa)
Basak	408.1	61.2	59.5
Yamada	419.5	59.4	54.7
This work	331.0	77.4	66.4
Experiment	389.3	118.7	59.7



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Энергии образования дефектов

<i>Source</i>	$E_f(OFP), eV$	$E_f(UFP), eV$
Jackson <i>et al.</i>	4.76	19.4
Sindrzingre & Gillan	4.25	16.6
Karakasidis & Lindan	4.45	17.4
Crocombette <i>et al.</i>	3.8	10.7
Meis & Chartier	4.5	12.6
Freyss <i>et al.</i>	3.6	11.8
This work	4.6	11.0
<i>Experimental</i>	<i>3.0-4.0</i>	<i>9.5 - 12.6</i>



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Энергии миграции (статические барьеры, eV)

<i>Source</i>	<i>O-vacancy</i>	<i>O-interstitial</i>	<i>U-vacancy</i>	<i>U-interstitial</i>
Jackson <i>et al.</i>	0.5	0.6	6.0	8.8
Karakasidis&Lindan	0.14	0.43	5.1	5.63
Govers <i>et al.</i> (Yamada potentials)	0.4	1.3	6.4	3.9-5.1
Govers <i>et al.</i> (Basak potentials)	0.3	1.3	5.7	5.1-6.4
Morelon <i>et al.</i>	0.33	1.37	4.46	5.0
Meis & Chartier	0.6	-	4.9	
<i>This work</i>	0.35	1.3	5.0	3.0-4.0
<i>Experiment</i>	~0.5	0.9-1.3	~2.4	4.4-5.6



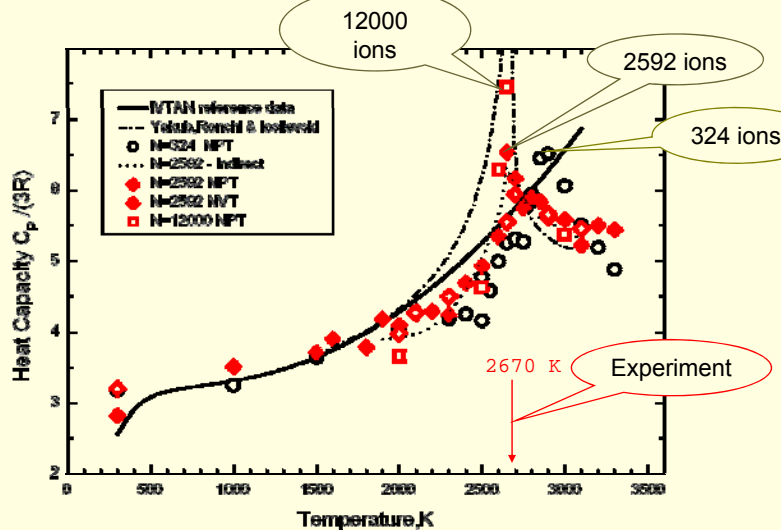
Поиск признаков λ -перехода

- Как обнаружить λ -переход?
 - Теплоемкость C_p ?
 - Тепловое расширение α_T ?
 - Изотермическая сжимаемость β_T ?
 - Коэффициент самодиффузии кислорода D ?



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

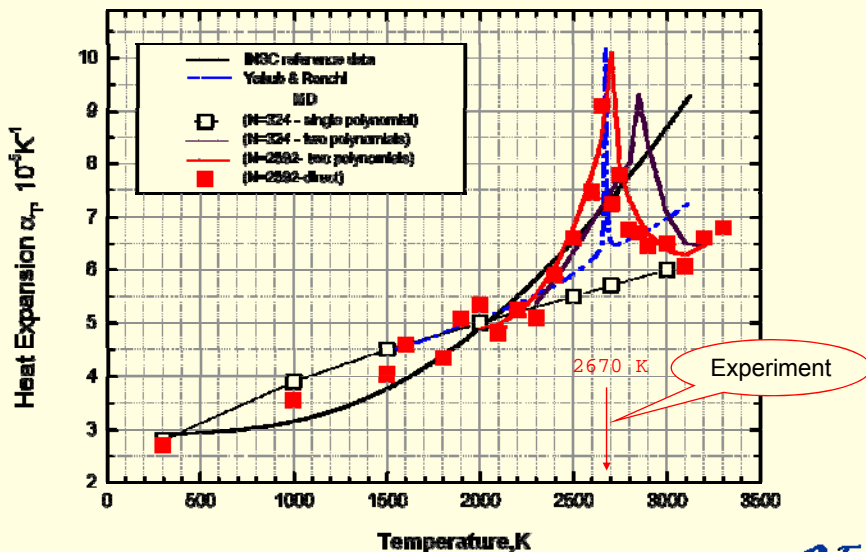
Теплоемкость вблизи λ -перехода





Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Тепловое расширение вблизи λ -перехода

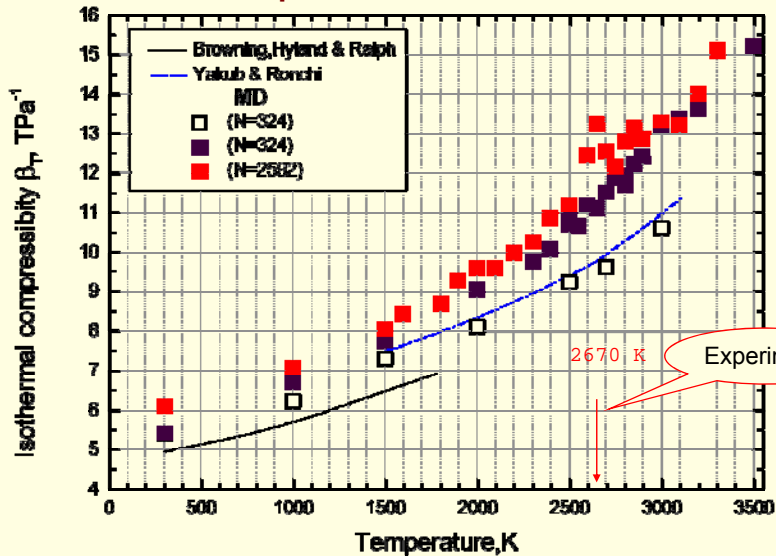


15



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

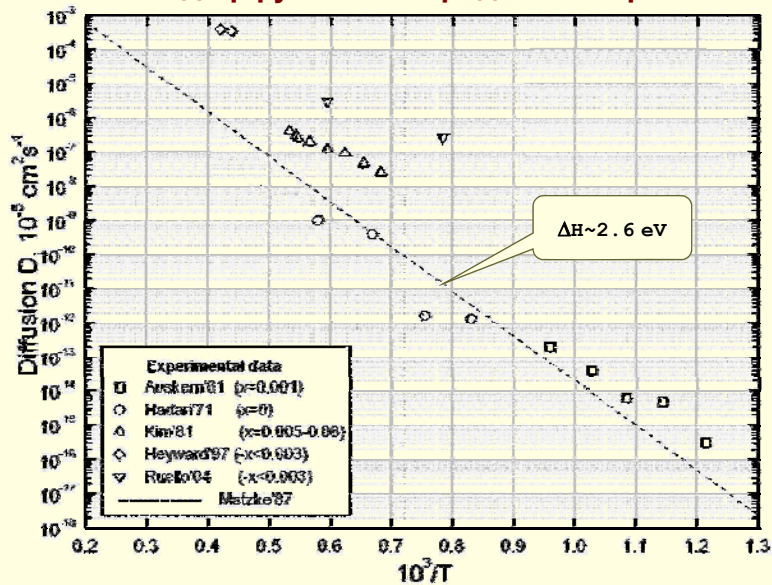
Изотермическая сжимаемость





Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Самодиффузия кислорода - эксперимент



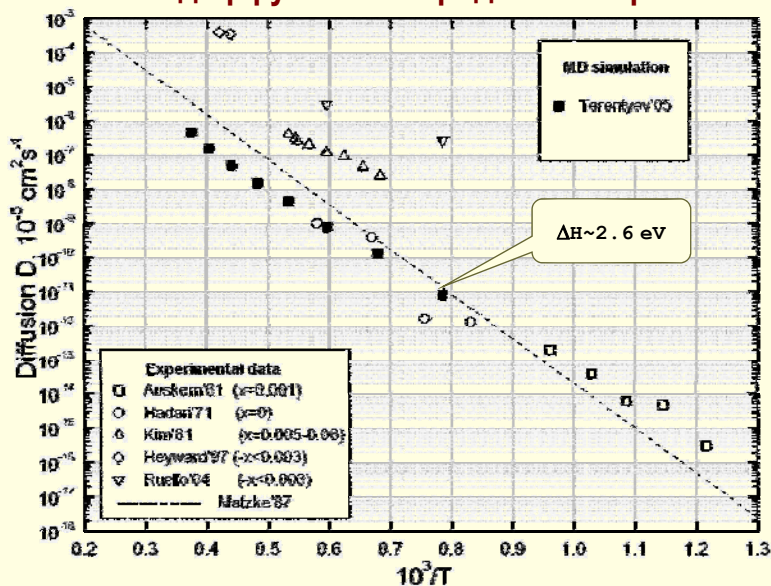
17

OSU



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Самодиффузия кислорода – эксперимент + МД

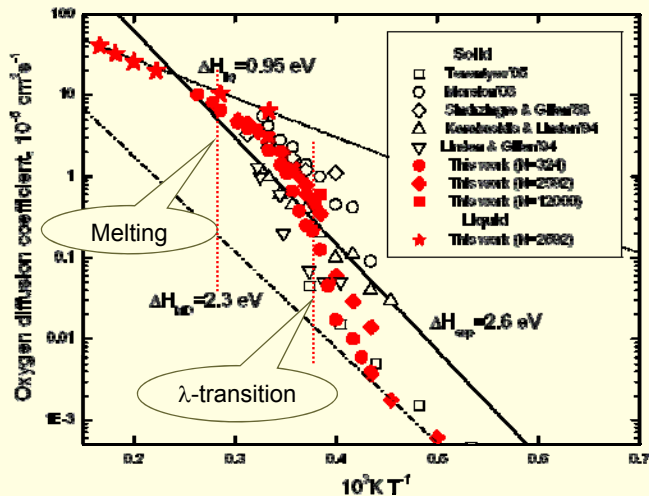


18



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Самодиффузия кислорода вблизи λ -перехода



E.Yakub, C.Ronchi, and D.Staicu, *J. Chem. Phys.* **127**, 094508 (2007)

19

OSU



Изменение механизма диффузии вблизи λ -перехода

- **Механизмы диффузии ионов кислорода**
 - Прыжковый механизм (низкие T)
 - прямой вакансионный механизм
 - прямой междоузельный механизм
 - Кластерный механизм (высокие T)
 - косвенный вакансионный механизм
 - косвенный междоузельный механизм
 - цепочечный механизм (область λ -перехода)

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Jmol-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Прыжковый механизм диффузии

T=2300 К

Вакансия

Междуузельный
ИОН

Animation

Progress

Frame Info

Time=106.670 ps; Vac=3 (int-vac=0);

Controls

Repeat? ⏪ ⏩ ⏴ ⏵ ⏸

Speed

1 3 5 7 9 11

Smoothing

Interpolate between frames?

0 4 8 12 16 20

Number of interpolated frames

Dismiss

21

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

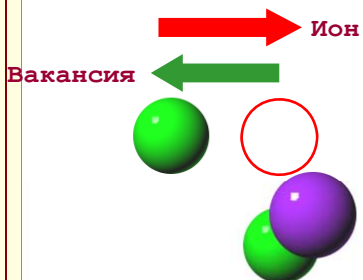
File Edit Display View Measure Extras

Прыжковый механизм диффузии

$T=2300$ К

Ион

Вакансия




Animation

Progress


Frame Info

Time=106.671 ps; Vac=3 (int-vac=0);

Controls

Repeat? 

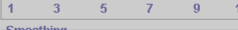
Speed



1 3 5 7 9 11

Smoothing

Interpolate between frames?




0 4 8 12 16 20

Number of interpolated frames

Dismiss

22



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

Вакансия

$T=2650$ К

Animation

Progress

Frame Info

Time=10.1099 ps; Vac=34 (int-vac=-1);

Controls

Repeat?

Speed

1 3 5 7 9 11

Smoothing

Interpolate between frames?

0 4 8 12 16 20

Number of interpolated frames

Dismiss

23

OSU

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

$T=2650$ К

Animation

Progress

Frame Info

Time=101.100 ps; Vac=36 (int-vac=-1);

Controls

Repeat?

Speed

1 3 5 7 9 11

Smoothing

Interpolate between frames?

0 4 8 12 16 20

Number of interpolated frames

Dismiss

24

OSU

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

T=2650 K

Animation

Progress

Frame Info

Time=101.114 ps; Vac=36 (int-vac=0);

Controls

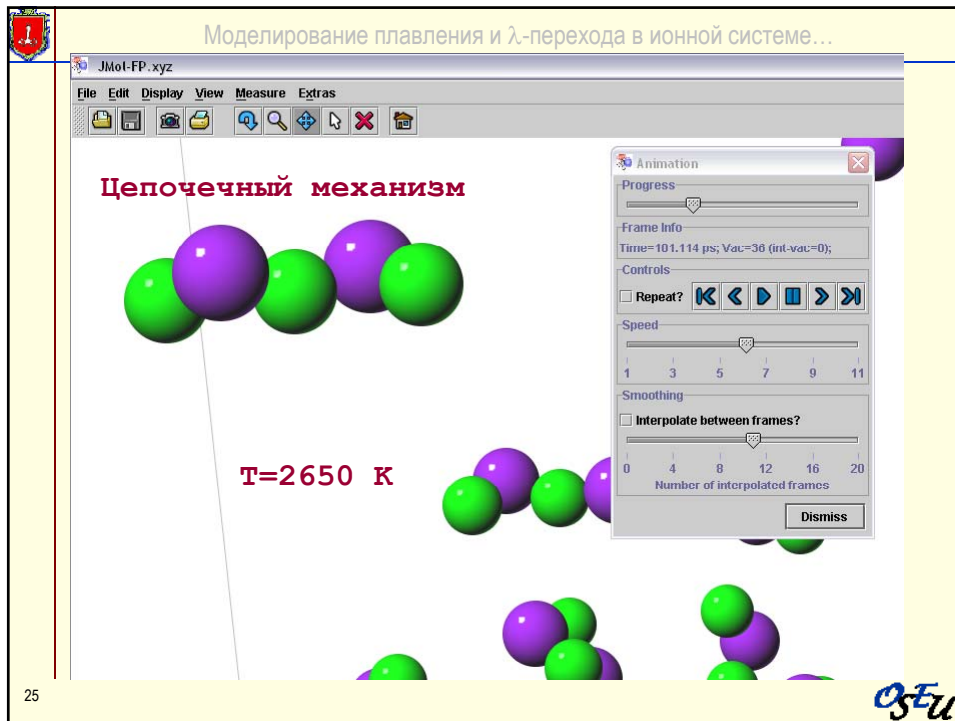
Repeat?

Speed

Interpolate between frames?

Number of interpolated frames

Dismiss



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

T=2650 K

Animation

Progress

Frame Info
Time=101.125 μ s; Vac=33 (int-vac=0);

Controls
 Repeat?

Speed

1 3 5 7 9 11

Smoothing
 Interpolate between frames?

0 4 8 12 16 20
Number of interpolated frames
Dismiss

26

OSU

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

T=2650 K

Animation

Progress

Frame Info
Time=101.133 μ s; Vac=35 (int-vac=0);

Controls
 Repeat?

Speed

Smoothing
 Interpolate between frames?

Number of interpolated frames

Dismiss

27

Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

JMot-FP.xyz

File Edit Display View Measure Extras

Цепочный механизм

Вакансия

T=2650 K

Animation

Progress

Frame Info

Time=101.137 ps; Vac=33 (int-vac=0);

Controls

Repeat?

Speed

1 3 5 7 9 11

Smoothing

Interpolate between frames?

0 4 8 12 16 20

Number of interpolated frames

Dismiss

28

OSU



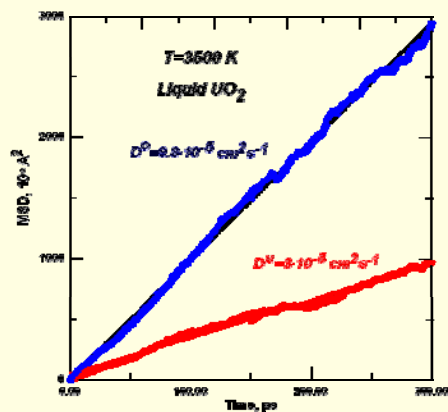
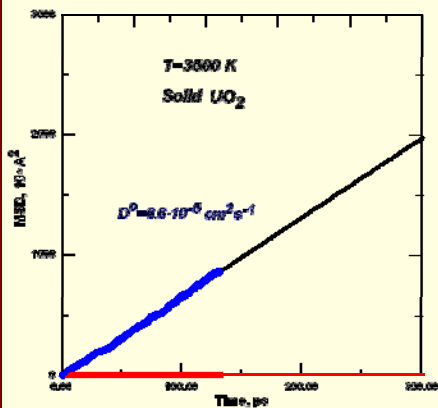
Плавление двуокиси урана

- Применимы ли простые ионные модели (откалиброванные на свойства твердого UO_2) к жидкой фазе ?
- Как адаптировать технику МД к изучению плавления (метастабильность твердой и жидкой фаз)?



Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

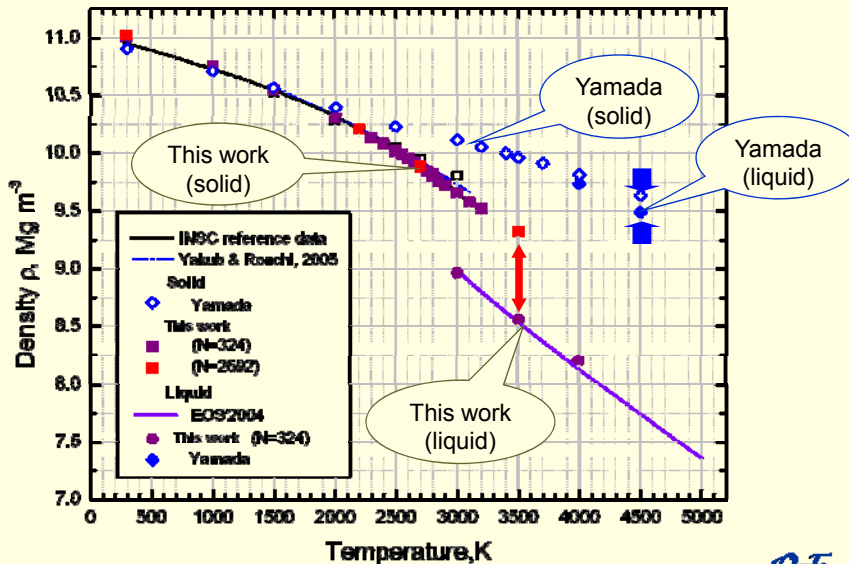
Диффузия урана как индикатор плавления UO_2





Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

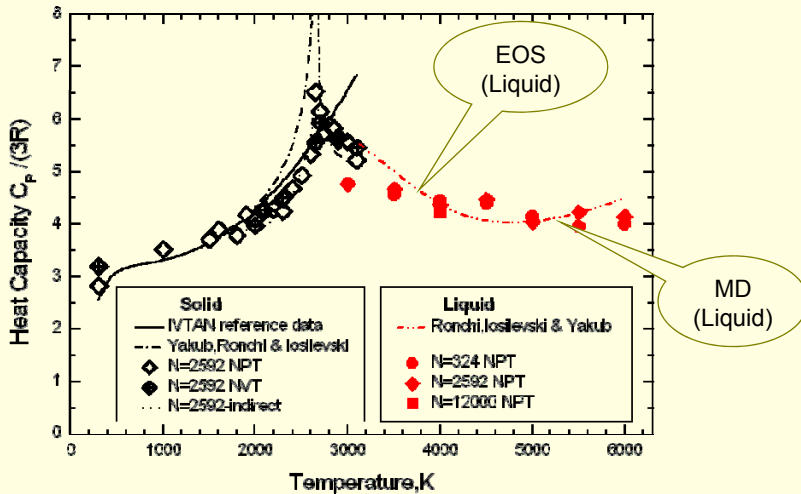
Плотность UO_2 в широком интервале температур





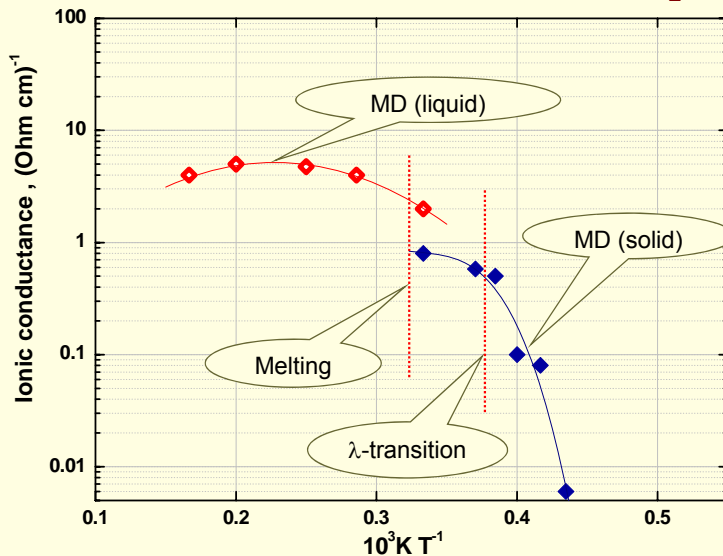
Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

Теплоемкость UO_2 в широком интервале температур



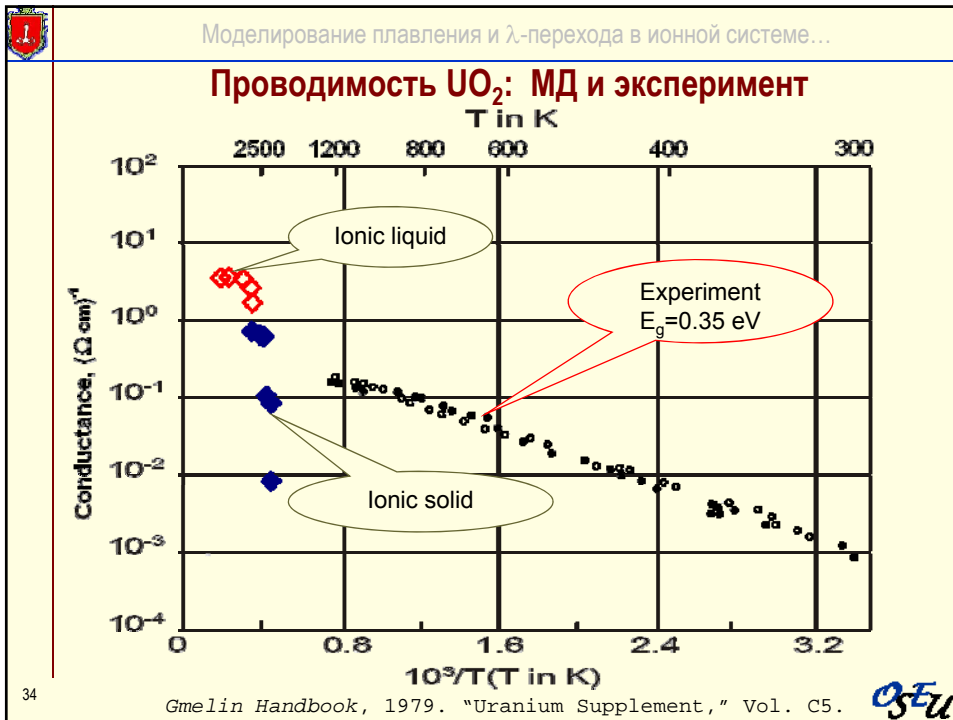
Моделирование плавления и λ -перехода в ионной системе...

МД: Ионная проводимость UO_2



33

OSU





Рейтинг ионной модели

■ Плотность	*****
■ Тепловое расширение	****
■ Энергия образования кристалла	**
■ Упругие постоянные	***
■ Сжимаемость	***
■ Теплоемкость	****
■ Энергии образования дефектов	***
■ Энергии миграции дефектов	***
■ Коэффициент самодиффузии	***
■ Скачок объема при плавлении	****
■ Теплота плавления	***
■ Температура λ -перехода	****

■ <i>Электропроводность</i>	?
■ <i>Полиморфный переход в тв. фазе</i>	?
■ <i>Эффекты нестехиометричности</i>	?



Выводы

- Ионная модель удовлетворительно описывает весь комплекс теплофизических свойств UO_2 в широком интервале температур, включая плавление;
- λ -переход в стехиометрическом диоксиде урана, как и в других флюоритных структурах, существует и обусловлен потерей устойчивости анионной подсистемы;
- Проблемы обнаружения λ -перехода некоторыми экспериментальными методами связаны, скорее всего, с невозможностью поддержания точной стехиометрии и термодинамического равновесия.



Acknowledgment

- *This work was carried out in cooperation with **Claudio Ronchi** and **Dragos Staicu** (ITU, Karlsruhe) and has been supported by the European Commission as part of the 6th Framework Programme for Research and Technological Development, under the Service Contract No. 202039-2005-05 F1SC KAR UA.*



Благодарю за внимание