

UO₂ 晶体中低密勒指数晶面表面能的分子动力学模拟*

肖红星[†] 龙冲生

(中国核动力研究设计院, 反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610041)

(2012年10月30日收到; 2013年1月22日收到修改稿)

采用基于刚性离子势的分子动力学模拟方法初步计算了 UO₂ 晶体中 (100), (110) 和 (111) 3 种低密勒指数晶面在 300—1500 K 范围内的表面能大小. 结果表明, 3 种晶面的表面能大小随温度的升高而降低, 与实验结果趋势一致; 原子排列最紧密的 (111) 晶面具有最低的表面能, 3 种晶面的表面能大小从高到低依次为 (100), (110) 和 (111) 晶面; 达到平衡状态下的表面层原子相对于体内原子层在表面的法线方向上发生了明显的压缩并且表面层原子的对称性也降低了, 表面原子的弛豫效应一直影响到了第 5 层. 计算研究结果将有助于深入认识 UO₂ 燃料中裂变气体气泡的聚集长大以及燃料的辐照肿胀开裂行为.

关键词: 分子动力学, UO₂, 低密勒指数晶面, 表面能

PACS: 31.15.XV, 89.30.Gg, 68.35.B-, 65.40.gP

DOI: 10.7498/aps.62.103104

1 引言

UO₂ 燃料是目前世界上应用最广泛的核反应堆燃料. UO₂ 燃料在堆内的辐照过程中会产生大量的裂变气体 (如 Kr, Xe 等), 裂变气体因扩散迁移而聚集长大形成气泡, 随着气泡的不断长大, 燃料将发生肿胀甚至开裂, 最终可能导致燃料元件的失效. 影响燃料堆内发生辐照肿胀的因素很多, 除了与燃料的燃耗深度和辐照温度有关外, 还与燃料的基体性质如弹性性质及表面性质有关, 基体表面能的大小直接影响燃料中裂变气体气泡的形核长大过程, 尤其在高燃耗条件下还会直接影响燃料的亚晶化过程, 从而会加快或推迟燃料的辐照肿胀. 因此研究 UO₂ 燃料基体的表面能大小对认识燃料的辐照肿胀行为具有重要意义.

Hall 等^[1] 采用多相平衡测量的方法研究了纯 UO₂ 表面能随温度和化学计量比的变化. 与实验测量相比, 理论计算研究 UO₂ 表面能的主要优点

是: 能够方便地分析不同晶面的表面能, 准确地了解 UO₂ 基体表面能各向异性以及影响表面能的因素. 目前理论计算研究主要有量子力学计算和分子动力学模拟两种方法. 量子力学计算的优点是所有的计算不依赖于任何经验性参数, 缺点是计算空间尺度非常有限, 目前仅能计算几个到上百个原子体系大小, 而分子动力学模拟的优点是可以模拟计算几千到几十万原子体系大小. Skomurski 等^[2] 采用基于密度泛函理论的量子力学计算和经验势模型分子动力学模拟两种方法研究了纯 UO₂ 晶体的 (111), (110) 和 (100) 晶面在常温下的表面能. Evarestov 等^[3] 采用基于 Hartree-Fock 自洽场的量子力学计算得出了 UO₂ 燃料 (111) 晶面的表面能大小. Boyarchenkov 等^[4] 采用分子动力学模拟方法研究了纯 UO₂ 立方体和八面体纳米晶在 2200 K 和 2300 K 条件下的表面能量密度, 得出了 (100) 和 (111) 晶面的能量密度和表面张力. 这些模拟计算研究为深入认识 UO₂ 晶体中不同晶面的表面能大小随晶向角度的变化奠定了一定的基础, 但

* 国家自然科学基金 (批准号: 11205146) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xiaohongxing2003@163.com

目前还未见有文献报道关于 UO_2 晶体中不同晶面表面能大小随温度变化的相关研究.

本文采用分子动力学模拟方法研究了 UO_2 晶体中 (100), (110) 和 (111) 3 种低密勒指数晶面表面能的大小及其随温度的变化, 研究结果将有助于深入认识 UO_2 燃料在堆内辐照过程中裂变气体气泡的聚集长大以及燃料的辐照肿胀开裂行为.

2 模拟原理与方法

2.1 模拟原理

晶体的自由表面是指与真空接触的界面. 当晶体材料形成表面时, 表面上的原子键发生断裂, 与晶体内部原子不同, 表面原子只是部分地与其他原子相结合, 相邻原子数 (或原子间结合键数) 比晶体内部少, 因而它们的能量高于内部原子而形成表面能.

如果将固体材料的表面简化为几何分界面, 并假设表面两侧各相在其存在范围内保持均匀, 由 Gibbs 表面热力学可知, 平面表面体系的总能量 U_{total} 满足关系式:

$$U_{\text{total}} = U + U^{\alpha}, \quad (1)$$

其中, U 表示没有表面影响时体系的能量, U^{α} 表示表面部分的能量. 若已知 U_{total} 和 U , 则可以得到表面部分的能量 U^{α} , 再除以表面部分的总面积 A , 即可得到固体材料的表面能 γ :

$$\gamma = \frac{U_{\text{total}} - U}{A}. \quad (2)$$

2.2 模拟方法

采用分子动力学模拟计算 UO_2 晶体中各种晶面的表面能, 首先采用 Materials Studio 软件建立一个 UO_2 的超晶胞, 然后根据需求选择一个切割方向, 在 UO_2 的超晶胞上切出一个表面, 随后在切出的表面上方增加一定厚度的真空层, 真空层的厚度应满足真空层两边的原子之间没有相互作用力存在 (一般为 10—12 Å), 这样就创建了一个 UO_2 晶体的表面结构模型. 随后计算包含 N 个原子的非表面结构的超晶胞体系总能量 U_1 , 然后计算包含 N 个原子的表面结构的超晶胞体系的总能量 U_2 . U_1 和 U_2 分别等于 (2) 式中的 U 和 U_{total} , 再计算出包含有

真空层体系 (表面结构) 中表面的总面积 A , 则可以根据 (2) 式计算出该晶面取向的固体材料表面能.

分子动力学模拟材料物理性能的准确性对所采用的原子间相互作用势有很强的依赖性. 目前, 已存在多种 UO_2 体系的原子间相互作用势. 这些势函数通常是通过拟合 UO_2 的晶格常数、弹性常数、体模量、内聚能、点缺陷迁移能等性质的实验值或第一性原理计算的理论值而得到. 对于 UO_2 体系, Morelon 等 [5] 开发了刚性离子对势, 由于这种刚性离子对势对 UO_2 中点缺陷的形成能和迁移能以及 UO_2 晶体的熔点、晶格常数、氧离子扩散系数、比热容、压缩系数等性质预测很好, 因此本文采用 Morelon 势函数模拟计算 UO_2 晶体的表面能.

本文的分子动力学模拟过程采用 LAMMPS 计算程序 [6], 模拟条件为 NPT 系综. 采用 Nose/Hoover 恒温恒压方法 [7] 使体系始终处在等温等压系综中, 外界压强始终保持为零. 模拟的 UO_2 体系原子数不少于 6000 个, 表面真空层厚度为 12 Å, 原子间作用势的截断半径为 10 Å [8], 时间步长为 0.001 ps, 模拟总时间为 40 ps. 在系统总能量数据的统计过程中去掉开始时 10 ps 时间以内的数值, 对余下数值求平均得到该条件下系统的总能量.

3 模拟结果与讨论

3.1 表面能各向异性

固体材料表面能的大小取决于表面原子间的相互作用, 而原子间的相互作用受原子排列的直接影响, 因此表面能的大小与表面原子的排列有密切的联系. 在晶体中, 原子的排列情况随晶面而异, 因此晶体的表面能具有各向异性.

UO_2 晶体为面心立方结构, 低密勒指数晶面主要有 (100), (110) 和 (111) 3 个晶面. 表 1 给出了分别以 (100), (110) 和 (111) 晶面作为外表面模拟计算得到的 300 K 条件下 3 种低密勒指数晶面的表面能大小以及其他文献的分子动力学模拟计算结果.

表 1 中文献 [2] 和文献 [9] 都分别采用了 3 种不同的原子间相互作用势模拟计算得到了 3 组不同的 UO_2 晶体表面能数据. 由表 1 可知, 不同研究者采用不同的原子间相互作用势模拟计算的 UO_2 晶体各晶面的表面能大小存在一定差异, 这主要是

由于采用分子动力学模拟计算材料物理参数(包括表面能大小)的准确性对所采用的原子间相互作用势有很强的依赖性所致。

由表 1 可知, UO_2 晶体中 (100) 晶面的表面能最高, (110) 面次之, (111) 面最低, 并且文献中不同研究者采用不同原子间相互作用势模拟得到的 3 种晶面的表面能值存在相同的大小关系. 一般情况下, 材料表面能的大小与表面原子的排列情况有关, 表面原子排列越紧密时, 原子间的相互作用越强, 从而使材料表面能降低, 因此原子密排面具有最小的表面能. 具有面心立方结构的 UO_2 晶体的结构特征是 (111) 面是最密排面, 表面原子密度最大, 因此 (111) 面具有最小的表面能. 由于晶面形貌重要性与其表面能大小成反比, 若以原子密排面作表面时, 晶体的能量最低、最稳定, 因此具有最高的形貌重要性, 在晶体生长过程中最有可能成为宏观晶体的表面. 由各晶面的表面能大小可知, 构成 UO_2 自由晶体外表面可能性最大的应为 (111) 面 [9].

表 1 300 K 条件下 UO_2 中 (100), (110) 和 (111) 晶面的表面能 (J/m^2)

晶面	本文计算结果	文献计算结果	参考文献
100	2.129	2.280, 1.580, 2.017	[2]
		2.370, 2.990, 2.810	[9]
110	1.470	1.727, 1.360, 1.073	[2]
		1.539	[10]
		1.750, 2.250, 2.000	[9]
111	1.095	1.190, 0.910, 0.860	[2]
		1.069	[10]
		1.190, 1.280, 1.470	[9]

3.2 表面能随温度的变化

由于原子间的相互作用会受到温度变化的影响, 因此材料的表面能会随温度的变化而变化.

分别以 (100), (110) 和 (111) 晶面作为外表面模拟计算得到的 UO_2 晶体中 3 种低密勒指数晶面的表面能大小随温度的变化关系如图 1 所示.

随着温度的升高, UO_2 各晶面的表面能值都呈降低趋势, 这与 Hall 等 [1] 以及 Eberhart [11] 采用多相平衡测量方法得出 UO_2 表面能随温度升高而降低的趋势一致. 一般情况下, 随着温度的升高, 原子的热运动加剧, 从而削弱原子之间的相互作用力, 导致材料的表面能降低. UO_2 燃料在堆内辐照过程中产生的大量裂变气体 (Kr, Xe 等) 形成的气泡会对燃料产生肿胀, 在相同条件下, UO_2 燃料的表面

能降低将会导致裂变气体气泡长得更大, 因为表面能降低意味着燃料基体对裂变气体气泡长大的约束能力减弱 [12,13], 燃料基体易于产生更大的肿胀和开裂.

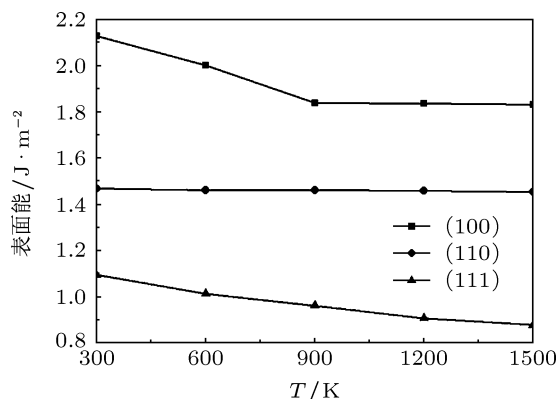


图 1 UO_2 晶体的 (100), (110) 和 (111) 晶面的表面能随温度的变化关系

3.3 UO_2 的表面结构形态

由于固体材料中表面原子所处的环境不同于内部原子, 表面原子处于一种高度的非对称环境, 在真空的一侧, 由于缺少最近邻原子, 出现悬挂键. 从能量的角度考虑, 表面上的原子排列必须产生畸变, 从而减少悬挂键的数目, 以便达到能量最低的稳定状态. 因此, 表面原子的排列与体内原子的排列会有很大的差异. 实际表面原子的排列会发生弛豫、重构、偏析、化学吸附、形成化合物和台阶等现象.

图 2 显示了 UO_2 晶体中 (100) 表面结构随模拟时间的演化过程. 在模拟的初始阶段 (图 2(a)), 无论是表面原子还是体内原子, 都处于正常的晶格点阵位置. 当经过 0.1 ps 后 (图 2(b)), U 原子和 O 原子开始发生相对移动, 从原来的 U 原子间隔 O 原子排列调整至 U 原子和 O 原子处于同一纵列中. 在模拟经过 1 ps 后 (图 2(c)), 体相内的原子又重新回到原来的正常晶格点阵位置附近, 但表面的几层原子排列方式却发生了变化, 出现了一定的聚集现象, 原子层间距明显小于体内原子层间距. 直到经过 40 ps 后 (图 2(d)), 表面原子的聚集现象基本趋于稳定, 整个体系的能量已经趋于一个稳定值, 说明整个模拟体系达到了平衡状态.

表 2 给出了 UO_2 晶体 (100) 表面结构在模拟时间为 40 ps 时的各原子层间距以及相对于平衡体态原子层间距的变化百分数. 其中 d_{ij} 表示自表层向体内的第 i 层原子与第 j 层原子的实际间距.

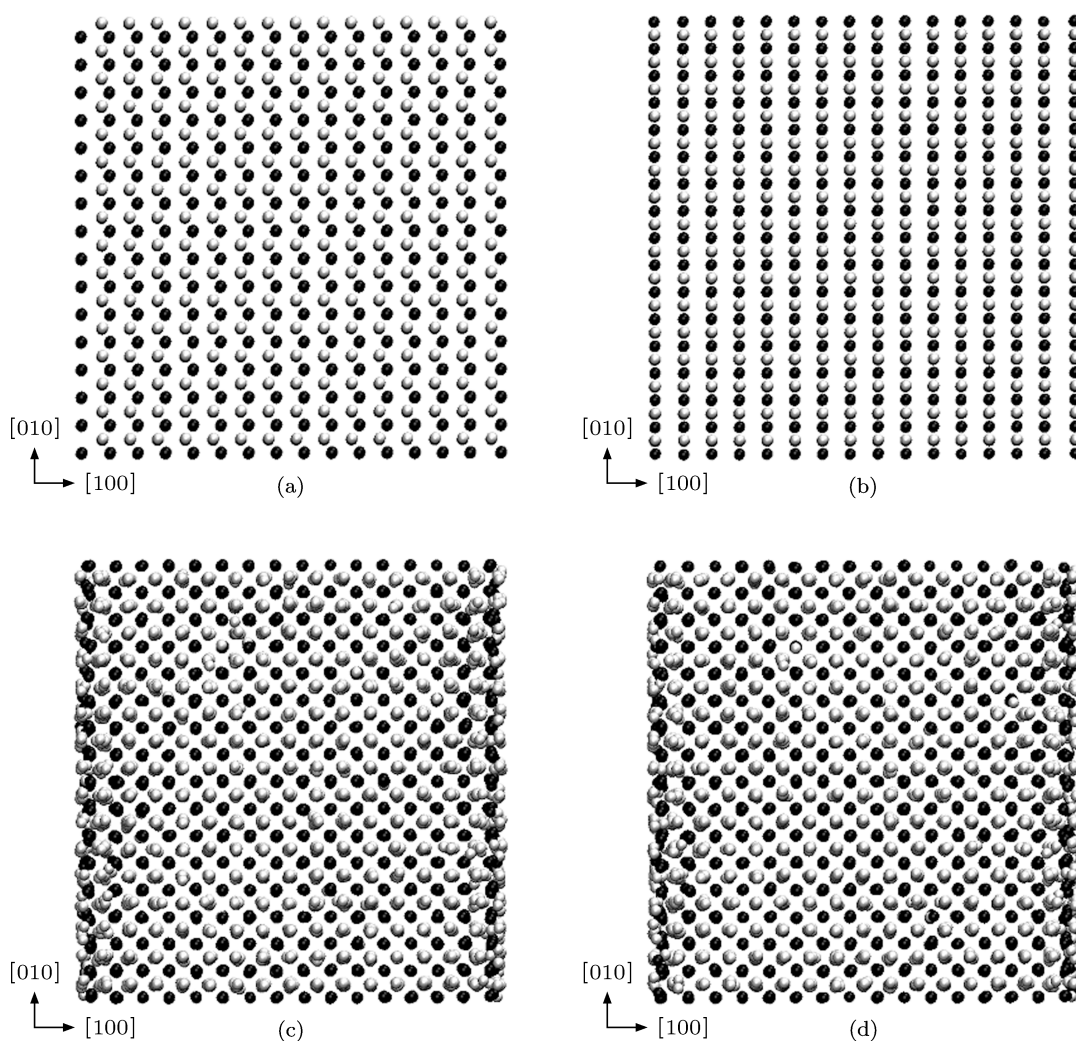


图2 UO_2 晶体中 (100) 表面结构随模拟时间的演化 (黑球为 U 原子, 白球为 O 原子) (a) 0 ps; (b) 0.1 ps; (c) 1 ps; (d) 40 ps

表 2 300 K 条件下 UO_2 中 (100) 晶面表面结构的原子层间距

	d_{12}	d_{23}	d_{34}	d_{45}	d_{56}	d_{67}
层间距/Å	0.7203	1.3898	1.3593	1.3486	1.3732	1.3644
相对平衡态变化百分数/%	-47.3	1.7	-0.5	-1.3	0.5	-0.1

表面第 1 层和第 2 层原子之间的间距相对于平衡态原子层间距 (1.3675 Å) 减小了 47.3%, 说明达到平衡状态下的表面层原子相对于体内原子层在表面的法线方向上发生了明显压缩, 表面原子的排列出现了弛豫现象, 并且这种弛豫效应一直影响到了第 5 层。

UO_2 晶体 (100) 表面结构中体相原子与表层原子在模拟时间为 40 ps 时的排列情况如图 3 所示。表层 (图 3(b)) 中的原子间距相对于体相 (图 3(a))

中的原子间距增大了约 45.4%。体相中的原子几乎全部都处于正常的晶格点阵位置 (图 3(a)), 而表层原子多数都处于非正常的晶格点阵位置 (图 3(b)), 原子的排列变成无序状态, 平移对称性明显降低了, 说明表面原子发生了重构现象。

从整个模拟过程来看, 达到平衡状态下的表面层原子相对于体内原子层在表面的法线方向上发生了压缩并且在表平面内的平移对称性也降低了, 即表面原子的排列出现了弛豫和重构现象。

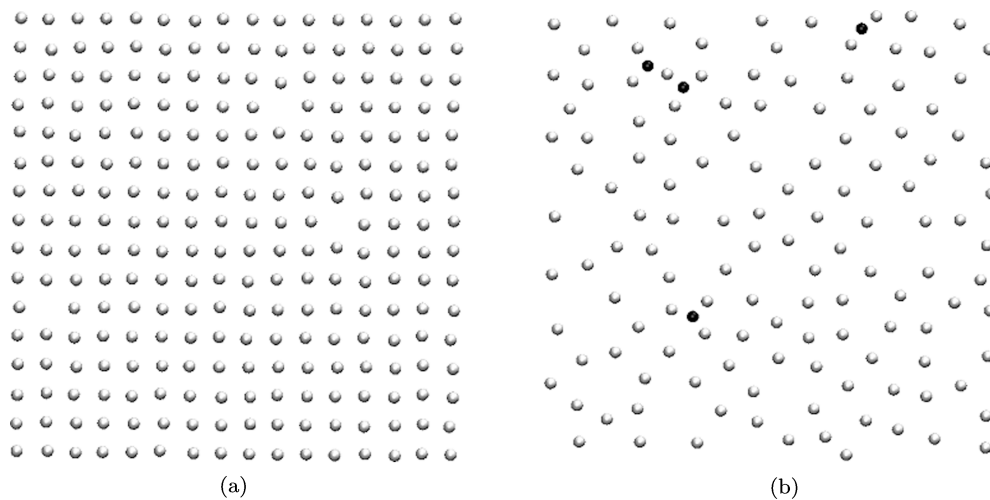


图3 UO_2 晶体 (100) 表面结构中体相原子与表层原子排列 (黑球为 U 原子, 白球为 O 原子) (a) 体相原子排列; (b) 表层原子排列

4 结论

1) 基于刚性离子间相互作用势, 采用分子动力学模拟方法计算了 UO_2 晶体中 (100), (110) 和 (111) 3 种低密勒指数晶面的表面能大小, 表面能大小关系为 $\gamma_{100} > \gamma_{110} > \gamma_{111}$.

2) UO_2 晶体中 3 种低密勒指数晶面的表面能大小随温度的升高而降低, 与实验结果趋势一致.

3) 达到平衡状态下的表面层原子相对于体内

原子层在表面的法线方向上发生了明显的压缩并且表面层原子的对称性也降低了, 表面原子的弛豫效应一直影响到了第 5 层.

4) 计算得到 UO_2 晶体中不同晶面的表面能大小以及表面能随温度升高而降低的变化关系对于深入认识 UO_2 燃料在堆内不同辐照条件下裂变气体气泡的聚集长大以及燃料的辐照肿胀开裂行为具有十分重要的参考意义.

[1] Hall R O A, Mortimer M J, Mortimer D A 1987 *J. Nucl. Mater.* **148** 237
 [2] Skomurski F N, Ewing R C, Rohl A L 2006 *Am. Mineralogist* **91** 1761
 [3] Evarestov R, Bandura A, Blokhin E 2009 *Acta Materialia* **57** 600
 [4] Boyarchenkov A S, Potashnikov S I, Nekrasov K 2012 *J. Nucl. Mater.* **421** 1
 [5] Morelon N D, Ghaleb D, Delaye J M 2003 *Phil. Mag.* **83** 1533
 [6] Plimpton S J 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
 [7] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695

[8] Tian X F, Long C S, Zhu Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057102
 [9] Abramowski M, Grimes R W, Owens S 1999 *J. Nucl. Mater.* **275** 12
 [10] Tasker P W 1979 *Sur. Sci.* **87** 315
 [11] Eberhart J G 1968 *J. Nucl. Mater.* **25** 103
 [12] Spino J, Rest J, Goll W 2005 *J. Nucl. Mater.* **346** 131
 [13] Xiao H X, Long C S 2011 *Nuclear Power Engineering* **32** 91 (in Chinese) [肖红星, 龙冲生 2011 核动力工程 **32** 91]
 [14] Noirot J, Desgranges L, Lamontagne J 2008 *J. Nucl. Mater.* **372** 318

Molecular dynamics simulation of surface energy of low miller index surfaces in UO_2 *

Xiao Hong-Xing[†] Long Chong-Sheng

(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

(Received 30 October 2012; revised manuscript received 22 January 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulation based on the rigid-ion potential is carried out to investigate the surface energies of low miller index crystallographic faces such as (100), (110) and (111) in UO_2 in a temperature range of 300 K–1500 K. The results indicate that the surface energies of the three low miller index crystallographic faces decline gradually with temperature rising, and the variation of the surface energy with temperature is confirmed to be consistent with the experimental data. The (111) crystallographic face which is the closest surface has the lowest surface energy; the (100) crystallographic face has the biggest surface energy; the (110) crystallographic face has a surface energy in between them. The surface atoms have compressed towards the vertical line of surface with respect to the inside atoms layer obviously. The symmetry of surface atoms declines. Surface phenomena such as relaxation and reconstruction occur on the surface atoms and the relaxation effect extends to the five layers. The results presented in the study are useful for understanding the behaviors of fission gas bubbles growing up and cracking up due to the swelling in fuels under the irradiation.

Keywords: molecular dynamics, UO_2 , low miller index surface, surface energy

PACS: 31.15.XV, 89.30.Gg, 68.35.B–, 65.40.gP

DOI: 10.7498/aps.62.103104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11205146).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaohongxing2003@163.com