

СВЯЗЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ САМОДИФФУЗИИ И ПОДВИЖНОСТИ ПУЗЫРЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ: ТЕОРИЯ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А. С. Антропов ^{a,b*}, В. Д. Озрин ^c, В. В. Стегайлов ^{a,b}, В. И. Тарасов ^c

^a *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

^b *Московский физико-технический институт (государственный университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^c *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук
115191, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 января 2019 г.,
после переработки 11 января 2019 г.
Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

Диффузионные процессы в твердых телах характеризуются сложными механизмами, происходящими на атомистическом уровне. Соответствующие теоретические представления достаточно развиты для случая диффузии точечных дефектов. В то же время диффузия таких объектов, как кластеры вакансий или нанометровые полости в кристаллической решетке, описывается лишь в рамках теории, основанной на континуальных предположениях сплошной среды. В данной работе предпринята попытка связать существующую теорию диффузии пузырьков в кристаллической матрице с атомистическим описанием данного процесса на основе метода молекулярной динамики. Для простоты рассмотрена диффузия полостей в двумерной решетке Леннарда-Джонса. Предложен метод управляемой молекулярной динамики для ускоренного прямого расчета скорости диффузии пузырей. На основе результатов моделирования дана практическая интерпретация такого параметра континуальной теории, как скорость поверхностной самодиффузии. Показана область применимости континуальной теории и сформулированы принципы ее уточнения для использования в случае пузырьков минимальных размеров.

DOI: 10.1134/S0044451019070137

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы в твердых телах представляют собой область физики и материаловедения, содержащую все еще много нерешенных экспериментальных и теоретических проблем. Наиболее фундаментальным разделом в этой области является диффузия точечных дефектов, теоретические принципы которой уже достаточно хорошо развиты и позволяют проводить высокоточные расчеты из первых принципов [1]. Однако теоретическое описание объединений дефектов (таких, как, например, междоузельные или вакансионные кластеры) представляет собой уже намного более сложную задачу,

до сих пор требующую совершенствования теоретического описания.

Практический интерес к данным вопросам связан, в первую очередь, с многочисленными задачами описания свойств твердых тел в условиях радиационных воздействий и диффузионных процессов в них. Одна из таких задач заключается в моделировании поведения популяции газонаполненных пузырей в ядерном топливе при облучении в реакторе. Решение этой задачи является неременным условием для обоснования безопасной эксплуатации ядерных энергетических установок в части распухания топлива и выхода из него продуктов деления, а также для принятия отдельных технологических решений.

Компьютерное моделирование подобных процессов является перспективным путем создания комплексных моделей для прогнозирования механических

* E-mail: antropov@phystech.edu

ких и теплофизических свойств ядерного топлива. Кинетические коды, рассчитывающие транспорт газа, содержат значительное число параметров, относящихся к процессам диффузии, нуклеации, коалесценции и распада пузырей [2, 3]. В силу сложности экспериментов в данной области большой интерес вызывает получение этих параметров (в частности, коэффициентов диффузии пузырей) из атомистического моделирования [4].

Прямое атомистическое моделирование диффузии пузырей как целого требует больших вычислительных ресурсов. Известны работы, в которых представлены попытки моделирования поведения атомов гелия и их кластеров в различных материалах методами Монте-Карло [5–7].

На данный момент в топливных кодах [2, 3] используется теория, которая связывает коэффициент диффузии пузыря с параметрами процессов, происходящих на атомистическом масштабе, в частности, с коэффициентом поверхностной самодиффузии атомов матрицы. При этом делается несколько допущений. Во-первых, рассматриваются пузыри радиусом много больше межатомного расстояния. Это позволяет применять континуальный подход, не учитывающий дискретного характера переноса вещества атомами. Во-вторых, не учитываются особенности, связанные с наличием кристаллической решетки: в реальности пузырь представляет собой не сферу, а многогранник, и самодиффузия по граням различной ориентации и между ними может происходить с существенно разной скоростью. Так, на примере ОЦК-решетки γ -урана нами было показано [8], что для пузырей радиусом до 90 Å средний коэффициент поверхностной самодиффузии зависит от радиуса пузыря.

Некоторые экспериментальные результаты свидетельствуют о необходимости существенного уточнения континуальной теории, как, например, было показано в экспериментах по диффузии нанометровых пузырей гелия и поверхностной самодиффузии в золоте и меди [9].

Пузыри в ядерном топливе образуются из одиночных вакансий и растут, в частности, путем слияния друг с другом. Таким образом, для полного описания транспорта газа необходима модель, применимая для пузырей со сколь угодно малыми размерами — вплоть до нескольких межатомных расстояний. Но и для больших пузырей применимость существующей теории должна быть проверена, так как отсутствует оценка влияния сделанных континуальных допущений на конечный результат. При этом наличие газа в пузыре вносит дополнительные

поправки [10], поэтому начать проверку теории целесообразно с пузырей, не наполненных газом.

Другая сложность заключается в том, что для использования существующей теории на практике определение коэффициента поверхностной самодиффузии должно иметь одинаковый физический смысл как в атомистической, так и в континуальной модели. В большинстве работ по моделированию под коэффициентом поверхностной самодиффузии подразумевается произведение коэффициента диффузии адатома на концентрацию адатомов [11]. Однако, для расчета массопереноса [12] необходимо также учитывать движение поверхностных вакансий [13]. Но и это не даст полной картины: если поверхность достаточно шероховата или имеет кривизну, то выделение на ней адатомов и поверхностных вакансий становится практически невозможным [14].

Таким образом, для дальнейших вычислений коэффициентов диффузии пузырей с помощью атомистического моделирования необходимо решить две задачи. Во-первых, необходимо выработать метод однозначного определения коэффициента поверхностной самодиффузии, который мог бы применяться для любой поверхности. Во-вторых, необходимо определить границы применимости существующей теории, а именно, — диапазон допустимых радиусов и температур.

Поставленные задачи носят общий теоретический характер и полученные выводы не должны зависеть от потенциала взаимодействия между атомами системы. Более того, все описанные особенности теории сохранятся также и для двумерной решетки. Поэтому для простоты расчетов в данной работе рассматриваются пузыри (полости) в двумерной гексагональной решетке атомов, взаимодействующих по потенциалу Леннарда-Джонса.

2. ТЕОРИЯ

Движение пузырей в кристаллической решетке реализуется с помощью трех различных механизмов переноса атомов матрицы с одной поверхности пузыря на другую. Первый механизм связан с диффузией атомов по поверхности пузыря [15], второй — с движением атомов матрицы через сам пузырь (испарение–конденсация), а третий — с движением точечных дефектов в объеме кристалла [16]. Коэффициент диффузии пузыря, таким образом, складывается из трех вкладов, каждый из которых имеет свою зависимость от радиуса пузыря. В слу-

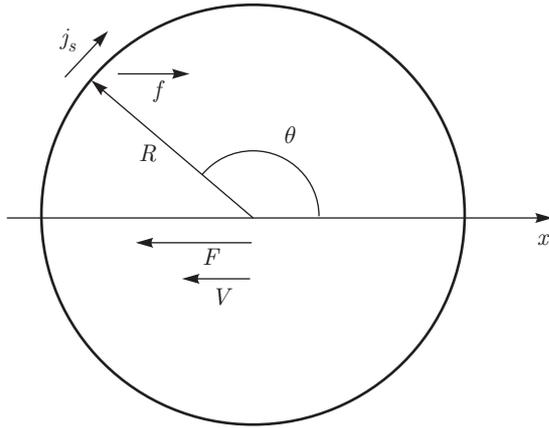


Рис. 1. Схема передвижения пузыря за счет поверхностной самодиффузии атомов

чае диоксида урана было показано, что для пузырей радиусом менее 10 мкм поверхностный механизм является определяющим [18]. В рассматриваемой нами двумерной модели третий механизм является несущественным (в отличие, например, от γ -урана [8]).

2.1. Вклад механизма граничной самодиффузии

Вывод коэффициента диффузии сферического пузыря в трехмерной кристаллической решетке за счет поверхностного механизма подробно описан в литературе [15, 16]. Прделаем те же выкладки для двумерной системы. Во избежание путаницы будем называть самодиффузию по одномерной поверхности граничной.

Предположим, что на каждый подвижный атом границы действует сила f по оси x . Тогда пузырь будет перемещаться в противоположном направлении со скоростью $-V$, так как будто на весь пузырь действует сила $-F$ (рис. 1). Поток j_s атомов по границе равен произведению линейной плотности ρ подвижных атомов на границе на среднюю скорость v их движения по границе, которая связана с силой f формулой Нернста – Эйнштейна

$$j_s = \rho v = \rho \frac{D_s}{kT} f \sin \theta, \tag{1}$$

где D_s – коэффициент граничной самодиффузии, $f \sin \theta$ – величина проекции силы f на границу пузыря.

Площадь, освобождаемая атомами вдоль элемента границы $R d\theta$, равна площади Ω одного атома, умноженной на поток атомов dj , покидающих элемент границы. Этот поток равен

$$dj = \frac{\rho D_s f}{kT} [\sin \theta - \sin(\theta + d\theta)]. \tag{2}$$

Скорость, с которой элемент границы пузыря перемещается по нормали к границе, равна освобождаемой площади в единицу времени, Ωdj , деленной на длину $R d\theta$ элемента:

$$\frac{\Omega dj}{R d\theta} = -\frac{\Omega \rho D_s f}{RkT} \cos \theta. \tag{3}$$

Можно показать, что при таком движении пузырь сохраняет круглую форму. Скорость перемещения получается подстановкой $\theta = 0$:

$$V = -\frac{\Omega \rho D_s f}{RkT}. \tag{4}$$

Для того чтобы связать силу f , действующую на каждый подвижный атом, с эффективной силой $-F$, действующей на пузырь, приравняем работу этих сил. Перемещение пузыря на расстояние l соответствует перемещению эквивалентного числа атомов $\pi R^2 / \Omega$ на расстояние $-l$. Таким образом,

$$F = -\frac{\pi R^2}{\Omega} f, \tag{5}$$

$$V = \frac{\Omega^2 \rho D_s}{\pi R^3 kT} F = \mu_b^s F, \tag{6}$$

где μ_b^s – коэффициент подвижности пузыря. Используем соотношение Нернста – Эйнштейна

$$D_b^{(s)} = \mu_b^s kT, \tag{7}$$

где $D_b^{(s)}$ – коэффициент диффузии пузыря за счет граничного механизма. Окончательно получаем

$$D_b^{(s)} = \frac{\Omega^2 \rho D_s}{\pi R^3}. \tag{8}$$

Среднее угловое перемещение $\theta(t)$ атома при свободных блужданиях на круговой границе описывается формулой вида [17]

$$\langle \cos \theta(t) \rangle \sim \exp \left(-\frac{t}{\tau(D_s, R)} \right), \tag{9}$$

где $\tau(D_s, R)$ – некоторое характерное время перемещения атома по границе пузыря. Однако в данной работе рассматривались небольшие времена t , такие что величина $2D_s t$ была в несколько раз меньше R^2 , и с достаточной точностью выполнялась формула Эйнштейна для одномерной (неограниченной) диффузии:

$$\langle \Delta r_i^2 \rangle = 2D_s t. \tag{10}$$

Заметим, что коэффициент граничной самодиффузии D_s относится к некоторой группе атомов, которые мы определяем как подвижные. К этой же группе относится и величина ρ в формуле (8). Для того чтобы лучше понять, какие атомы относить к этой группе, рассмотрим качественно два крайних случая. В первом случае будем рассчитывать коэффициент граничной диффузии и линейную плотность только для адатомов. При этом реальная скорость движения пузыря будет больше предсказанной по формуле (8), так как неучтенное движение граничных вакансий также будет вносить свой вклад. Во втором случае рассмотрим сразу несколько слоев атомов, часть из которых состоит из атомов, не способных совершать диффузионные прыжки. В таком случае коэффициент D_s , рассчитанный по формуле (10), будет в несколько раз меньше, однако соответствующее значение ρ — во столько же раз больше, и формула (8) даст правильный результат. Таким образом, для использования формулы (8) на практике необходимо соблюдать два правила:

- 1) при расчете D_s учитывать все атомы, которые могли бы совершать диффузионные прыжки;
- 2) при подстановке в формулу (8) использовать величину ρ , соответствующую группе атомов, для которых рассчитывался коэффициент D_s .

Обычно в литературе ρ выводится из геометрических соображений для одноатомного слоя в заданном типе решетки. Однако для высоких температур, шероховатых поверхностей, различных кристаллографических ориентаций и поверхностей с большой кривизной приближение одноатомного слоя необоснованно. В данной работе ρ берется непосредственно из молекулярно-динамического моделирования для той же группы атомов, для которой рассчитывается D_s .

2.2. Вклад вылетающих атомов

Во многих материалах механизм переноса атомов с одной стороны пузыря на другую посредством их свободного пролета внутри пузыря выражен намного слабее поверхностного механизма в силу большой энергии отрыва атома от кристаллической решетки. Однако для используемого в работе модельного потенциала Леннарда-Джонса и двумерной решетки этот механизм оказывается существенным и требует отдельного учета. Пусть i -й атом вылетает с границы пузыря под углом α к ней. Тогда он пролетит внутри пузыря хорду длиной $2R \sin \alpha$. Это означает, что пузырь сместится на $|\Delta \mathbf{r}_i| = 2R \sin \alpha \cdot \Omega / \pi R^2$. Если считать, что атомы выле-

тают с границы изотропно, то средний квадрат смещения, вызванного пролетом i -го атома, составит

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i^2 \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{4\Omega^2}{\pi^2 R^2} \sin^2 \alpha d\alpha = \frac{2\Omega^2}{\pi^2 R^2}. \quad (11)$$

Если за время t вылетело N_{vap} атомов, то среднее значение полного перемещения пузыря составит

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N_{vap}} \Delta \mathbf{r}_i \right)^2 \right\rangle = \\ &= N_{vap} \langle \Delta \mathbf{r}_i^2 \rangle = \frac{2N_{vap}\Omega^2}{\pi^2 R^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

В таком случае, используя соотношение $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 4D_b^{(vap)}t$, находим для коэффициента диффузии за счет вылета атомов:

$$D_b^{(vap)} = \frac{\Omega^2}{2\pi^2 R^2} \frac{N_{vap}}{t}. \quad (13)$$

В двумерном случае $N_{vap} \propto R$, и поэтому вклад этого механизма пропорционален R^{-1} . Легко показать, что суммарный коэффициент диффузии пузыря D_b равен

$$D_b = D_b^{(s)} + D_b^{(vap)}. \quad (14)$$

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Атомистическое моделирование проводилось с двумерной гексагональной решеткой атомов, взаимодействующих по парному потенциалу Леннарда-Джонса

$$E_{pot} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (15)$$

Все величины выражены в параметрах потенциала для времени $\tau = (\sigma^2 m_{atom} / \epsilon)^{1/2}$, длины σ и энергии ϵ . Кроме того, для наглядности в работе в качестве единицы длины используется постоянная решетки a . Значения постоянной решетки a для рассматриваемой двумерной гексагональной структуры, определенные нами для нулевой изобары, равны 1.1343σ и 1.1416σ для температур соответственно 0.2ϵ и 0.25ϵ . Элементарная ячейка гексагональной решетки является прямоугольником со сторонами $(a \ 0)$ и $(0 \ \sqrt{3}a)$. В базисе два атома — в углу и в центре прямоугольника. Для такой решетки площадь, приходящаяся на один атом, равна $\Omega = \sqrt{3}a^2/2$.

Создавался один слой атомов в плоскости xy . Силы и скорости по направлению оси z были равны нулю. Во всех расчетах использовались периодические граничные условия и схема термостатирования. Шаг интегрирования составлял 0.005τ . Длина

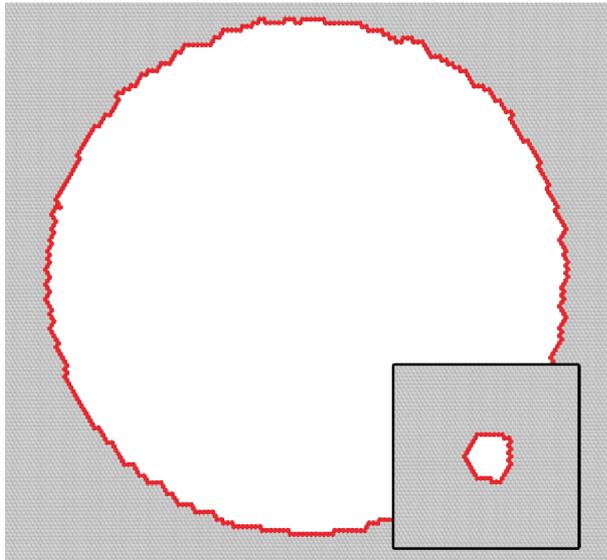


Рис. 2. (В цвете онлайн) Минимальный ($R = 5a$) и максимальный ($R = 60a$) из рассматриваемых пузырей в двумерной решетке (оба пузыря показаны в одинаковом масштабе). Красным показаны граничные атомы, выделенные по методу объема ячейки Вороного

стороны квадратной расчетной области составляла от $80a$ до $240a$ в зависимости от размера пузыря и всегда была как минимум в два раза больше его диаметра.

3.1. Граничная самодиффузия и вылетающие атомы

Для определения коэффициента самодиффузии по границе пузыря из решетки удалялись атомы внутри круга заданного радиуса. В случае определения самодиффузии по прямой границе удалялись атомы в плоском слое с сохранением периодических условий. Атомы, принадлежащие границе пузыря (слоя) в некоторый момент, определялись по площади ячейки Вороного. Пороговое значение этой площади было выбрано минимальным из возможных, чтобы все еще отсеивать с достаточной точностью атомы с окружением, соответствующим идеальной решетке. Таким образом, выполнялся принцип рассмотрения максимального числа потенциально подвижных атомов. Перед анализом траектории положения атомов усреднялись по нескольким тепловым колебаниям для устранения флуктуаций объема ячейки Вороного. Результаты выделения граничных атомов таким методом для пузырей радиусом $5a$ и $60a$ показаны на рис. 2.

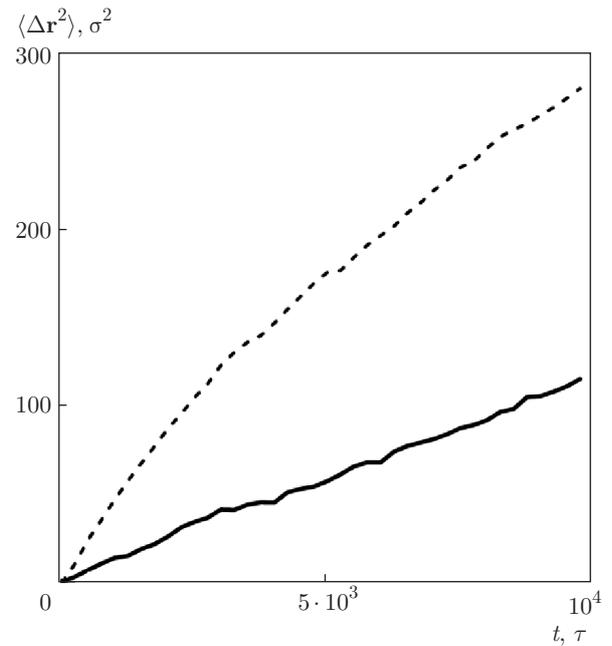


Рис. 3. Зависимости среднеквадратичных смещений атомов от времени: штриховая кривая относится к атомам, которые были на границе в начальный момент; сплошная — к атомам, которые были на границе в течение всего временного окна

Для вычисления коэффициента граничной самодиффузии по формуле (10) необходимо построить график зависимости $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$, который в случае нормальной диффузии должен оказаться прямой линией с коэффициентом наклона $2D_s$. Однако если следить за движением атомов, помеченных в начальный момент как граничные (рис. 3, штриховая кривая), то оказывается, что некоторые из них уходят с границы в объем, меняясь местами с помеченными, из-за чего наклон графика уменьшается. Некоторые атомы, в свою очередь, вылетают и пролетают внутри пузыря, из-за чего абсолютные значения коэффициента самодиффузии оказываются завышенными. Обе эти категории атомов должны быть удалены из рассмотрения. Поэтому рассматривались только те атомы, которые а) находились на границе в течение всего временного окна; б) не совершали за короткое время перемещений на расстояния порядка радиуса пузыря (рис. 3, сплошная линия).

Атомы, совершившие большие и быстрые перемещения за счет вылета с границы, подсчитывались отдельно для определения величины N_{vap}/t в формуле (13).

3.2. Свободная диффузия пузыря

Под координатами пузыря будем понимать координаты центра масс группы атомов, которые в исходной матрице заполняли бы пространство, интерпретируемое в расчетах как пузырь. Наиболее очевидным способом расчета коэффициента диффузии пузыря является прямое моделирование его свободной диффузии. В таком случае для двумерного движения выполняется соотношение

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 4D_b t, \tag{16}$$

где Δr — перемещение координат центра пузыря относительно решетки, а усреднение происходит по разным начальным моментам времени. При этом порядок рассматриваемых перемещений должен быть не меньше нескольких постоянных решетки. Даже в модельной двумерной решетке такой метод расчета требует длинных траекторий, и для больших радиусов он становится слишком вычислительно затратным.

3.3. Диффузия пузыря в силовом поле

Соотношение Нернста – Эйнштейна

$$D_b = \mu_b k T \tag{17}$$

может быть применено для диффузии целого пузыря независимо от механизмов переноса атомов.

Как уже показано в разд. 2.1, если прикладывать к каждому атому границы силу f , то можно считать, что на пузырь действует эффективная сила F в обратном направлении, связанная с f по формуле (5). Результат не изменится, если прикладывать силу f вообще ко всем атомам системы при условии, что она достаточно мала, чтобы создаваемые напряжения не меняли формы пузыря и механизмов диффузии.

Для реализации предложенного метода в расчетной ячейке с полостью три слоя атомов, примыкающие к границе расчетной области, замораживались, а к остальным прикладывалась сила f , перпендикулярная замороженным слоям. Для того чтобы работа этой силы не увеличивала температуру системы, использовалось термостатирование всех атомов, кроме замороженных.

На рис. 4 приведена зависимость скорости движения пузыря радиусом $20a$ от силы, прикладываемой к одному атому. Наблюдается линейный участок, что подтверждает применимость формулы (17). Дальнейшие расчеты проводились со значением силы $f = 0.01\epsilon/\sigma$.

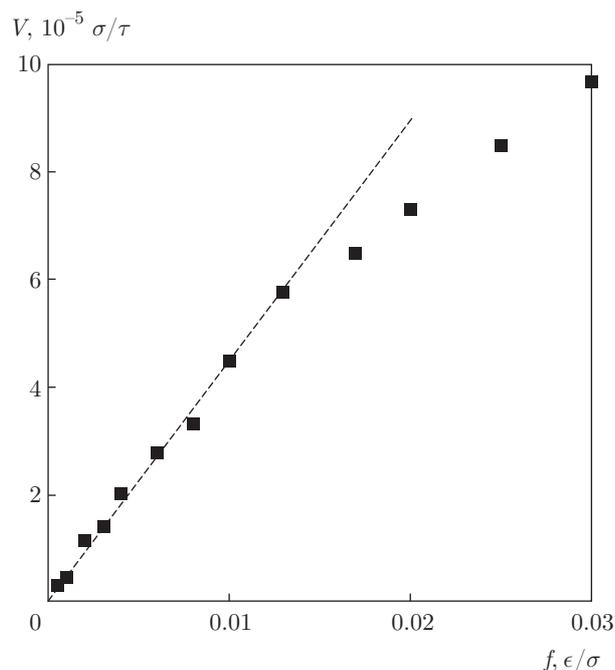


Рис. 4. Зависимость дрейфовой скорости пузыря радиусом $20a$ от силы f , действующей на один атом. Штрихами выделен линейный участок

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Граничная самодиффузия и вылетающие атомы

Описанным методом были посчитаны коэффициенты граничной самодиффузии в пузырях радиусом от $5a$ до $60a$, а также по прямым границам с кристаллографическими ориентациями $[1\ 0]$ (плотноупакованная граница) и $[16\ 9]$ (пример неплотной границы). Результаты представлены на рис. 5. Как и следовало ожидать, коэффициент граничной самодиффузии различен для разных кристаллографических ориентаций прямой границы. Он максимален для границы $[1\ 0]$, так как она является наиболее гладкой.

Видно, что для пузырей коэффициент граничной самодиффузии меньше, чем для прямых границ и увеличивается с ростом радиуса. Это связано с тем, что рассматриваемые двумерные полости представляют собой многоугольники, составленные из множества ребер различной ориентации и длины. В зависимости от площади пузыря меняются его форма и конфигурация составляющих его ребер и, как следствие, меняется коэффициент граничной самодиффузии: величина D_s увеличивается примерно вдвое при изменении радиуса от $5a$ до $30a$, после че-

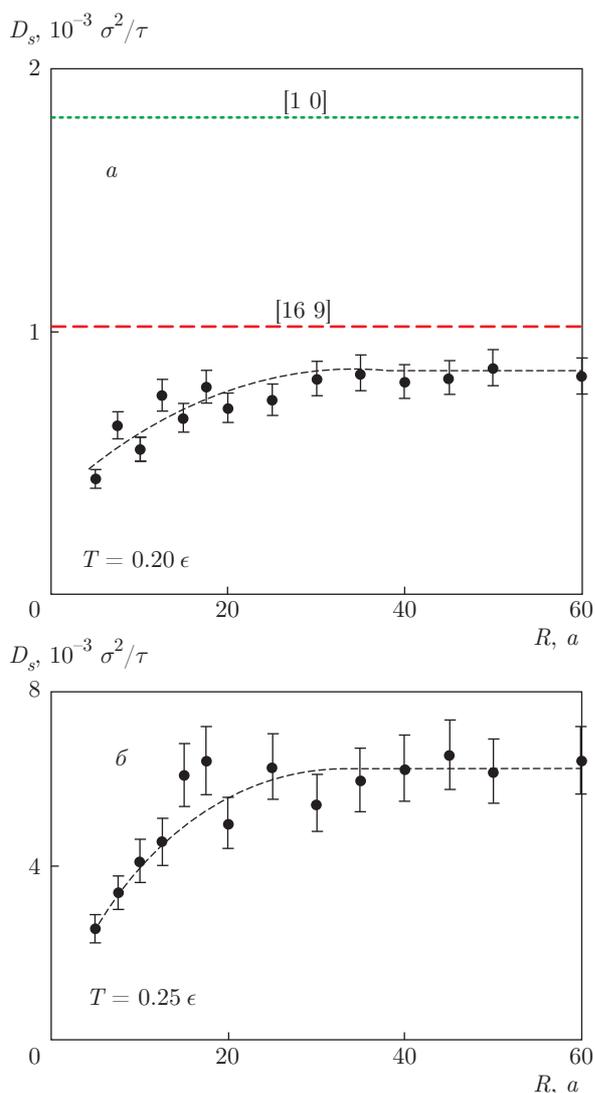


Рис. 5. (В цвете онлайн) Коэффициенты граничной самодиффузии в зависимости от радиуса пузыря (черные точки) для температур $T = 0.20\epsilon$ (а) и $T = 0.25\epsilon$ (б). Гладкая аппроксимация этих точек, выходящая на константу, показана тонкой штриховой линией. Также приведены коэффициенты для прямых границ [1 0] (зеленые штрихи) и [16 9] (красные жирные штрихи)

го выходит на константу, которая заметно меньше значения для плотной границы.

На величину коэффициента граничной самодиффузии влияют два фактора: с одной стороны, способность границы порождать адатомы и граничные вакансии, с другой, их подвижность. Гладкая плотноупакованная граница, например, хуже порождает адатомы и граничные вакансии, но лучше переносит. В пузыре множество ребер различной ориентации и длины переходят друг в друга, набор ре-

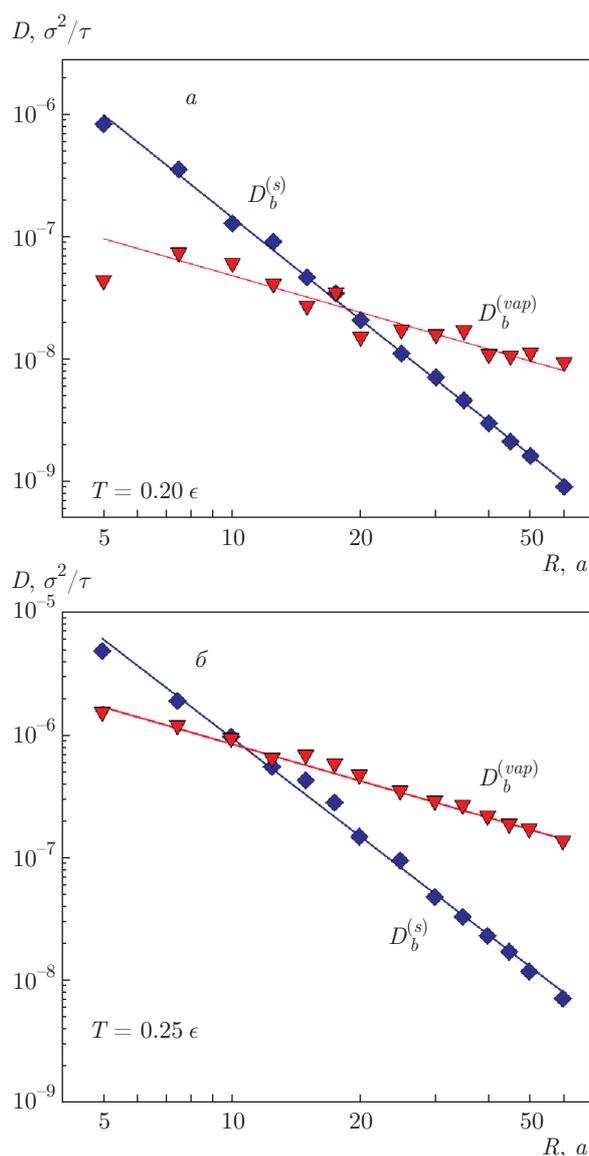


Рис. 6. Вклады в коэффициент диффузии пузыря, обусловленные граничной самодиффузией и пролетами через пузырь для $T = 0.20\epsilon$ (а), 0.25ϵ (б)

бер постоянно меняется. Описать процессы рождения и переноса адатомов и граничных вакансий для такой сложной конфигурации граней, а также зависимость конфигурации граней от радиуса в рамках простой аналитической теории не представляется возможным. В то же время, как показывают полученные результаты, значения коэффициента самодиффузии могут различаться в разы для пузырей разного радиуса. Таким образом, для полного описания граничной самодиффузии необходимо рассчитывать зависимость $D_s(R)$ до выхода на константу.

С использованием найденных значений граничной самодиффузии D_s и частоты вылета атомов N_{vap}/t по формулам (8) и (13) были посчитаны вклады $D_b^{(s)}$ и $D_b^{(vap)}$ в коэффициент диффузии пузыря, связанные соответственно с граничной самодиффузией и вылетом атомов. Результаты представлены на рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе. Слева от точки пересечения преобладает граничный механизм, а справа — механизм вылетов, причем с ростом температуры вклад последнего растет. Согласно предложенной теории, вклад $D_b^{(vap)}$ механизма вылетов аппроксимируется зависимостью $D_b^{(vap)} \propto R^{-1}$. Вклад $D_b^{(s)}$ граничного механизма пропорционален $R^{-3}D_s(R)$ и на рис. 6 аппроксимирован зависимостью $D_b^{(s)} \propto R^{-2.8}$.

4.2. Моделирование диффузии пузырей

Время моделирования свободной диффузии пузыря, при котором он смещается на достаточные расстояния, составляет порядка $10^7 \tau$, что соответствует миллиардам шагов интегрирования в методе молекулярной динамики, даже для самых высоких температур. Поэтому данным методом были рассчитаны только две траектории для радиусов пузыря $7.5a$ и $10a$ при $T = 0.25\epsilon$. График зависимости квадрата смещения пузыря от времени для $R = 10a$ (без усреднения) представлен на рис. 7 (правая ось). Для сравнения приведен график зависимости смещения пузыря от времени для метода вынуждающей силы при тех же условиях и в том же временном масштабе (рис. 7, левая ось). Видно, что необходимая статистика набирается гораздо быстрее при использовании метода вынуждающей силы, и при этом результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются (рис. 8). Поэтому в расчетах коэффициентов диффузии пузырей нами применялся метод вынуждающей силы.

Были вычислены коэффициенты диффузии пузырей для тех же радиусов и температур, для которых рассчитывалась граничная самодиффузия. Результаты приведены на рис. 8 вместе с предсказанием значений суммы $D_b^{(s)}(R) + D_b^{(vap)}(R)$ по формулам (8), (13) и (14). Показаны как отдельные точки, так и сумма аппроксимаций с рис. 6. Предсказания согласуются с результатами в пределах погрешности во всем рассматриваемом диапазоне. Согласование для больших радиусов, где преобладает механизм вылета атомов, не представляет большой ценности в контексте данной работы. Однако из согласования для малых радиусов, где преобладает граничный механизм, можно сделать вывод, что предложенный

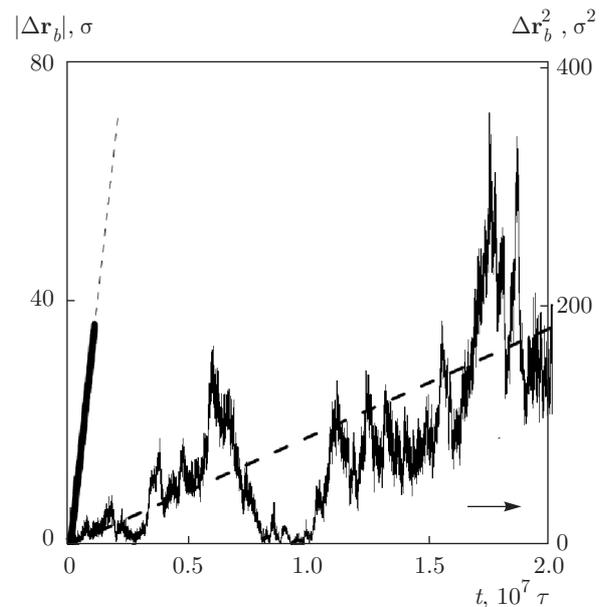


Рис. 7. Перемещение пузыря в зависимости от времени $|\Delta r_b|(t)$ при использовании метода вынуждающей силы (левая ось). Правая ось: зависимость квадрата смещения пузыря от времени в методе свободной диффузии. Штрихами показана результирующая прямая $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4D_b t$, полученная после усреднения по частям траектории. $T = 0.25\epsilon$, $R = 10a$

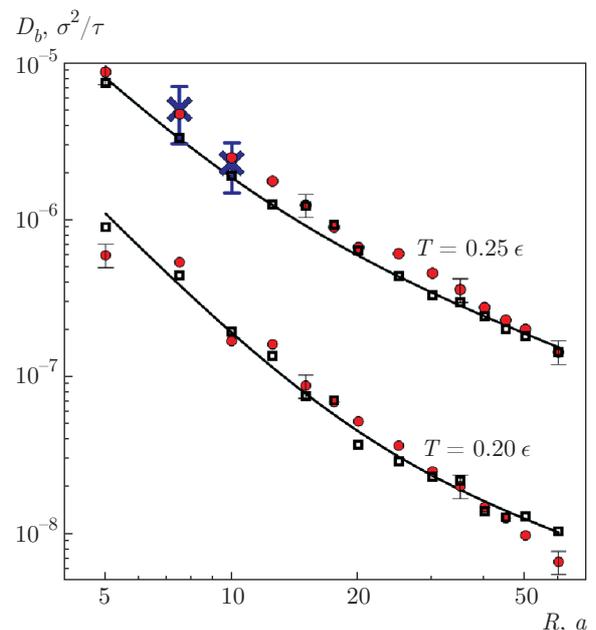


Рис. 8. Коэффициенты диффузии пузыря в зависимости от радиуса: квадраты — предсказания теории для отдельных значений коэффициента граничной самодиффузии; сплошные линии — предсказания теории при аппроксимации полученных значений степенной зависимостью; кружки — результаты прямого моделирования методом вынуждающей силы; кресты — результаты прямого моделирования свободной диффузии

метод определения коэффициента граничной самодиффузии в связке с формулой (8) имеет высокую точность даже для маленьких пузырей вплоть до радиуса в $5a$.

5. ВЫВОДЫ

Самодиффузия атомов по поверхности (границе) является одним из главных механизмов диффузии пузырей в кристаллической решетке. Для того чтобы в дальнейшем использовать атомистическое моделирование в связке с континуальной теорией, в этой работе были установлены методы расчета требуемых параметров, а также границы применимости и точность теоретических формул.

1. Сформулировано определение усредненного коэффициента граничной самодиффузии D_s , согласно которому он может быть однозначно найден с помощью атомистического моделирования для границы пузыря любой формы. Приведены критерии, которым должна удовлетворять группа атомов, для которой рассчитывается этот коэффициент. Найденные величины D_s могут быть использованы в теоретических формулах для расчета коэффициента диффузии пузыря.

2. Предложен метод молекулярно-динамического расчета D_s , основанный на построении многогранников Вороного для выделения атомов поверхности.

3. В двумерной гексагональной решетке с потенциалом Леннарда-Джонса посчитан коэффициент самодиффузии атомов по границе пустых пузырей радиусом от 5 до 60 постоянных решетки, а также по прямым границам различных ориентаций. Обнаружена выраженная зависимость коэффициента граничной самодиффузии для малых радиусов пузыря и найдены радиусы, при которых D_s выходит на константу.

4. Асимптотические значения D_s , вообще говоря, не совпадают с результатами расчета для плоских (прямых) границ, поэтому теоретические расчеты D_s для каждого конкретного материала требуют атомистического моделирования.

5. Предложена теоретическая модель механизма вылета атомов (испарения-конденсации), которая в рассмотренном двумерном случае может давать существенный вклад в диффузию пузыря.

6. Предложен метод определения коэффициента диффузии пузыря из неравновесной молекулярной динамики с применением вынуждающей силы. Показано, что такой метод значительно сокращает вре-

мя счета и дает результат, согласующийся с определением коэффициента диффузии, рассчитанного по свободному движению пузыря.

7. Основным смысл введенного определения усредненного коэффициента граничной самодиффузии D_s заключается в возможности его использования для расчета коэффициента диффузии пузыря по граничному механизму, формула (8). Точность и границы применимости этой формулы определялись сравнением с результатами прямого моделирования. По результатам сравнения можно сказать, что вплоть до самых малых пузырей радиусом в 5 постоянных решетки формула (8) дает хорошее согласие с результатами прямого моделирования.

8. Выводы данной работы сформулированы для двумерной решетки и граничной самодиффузии, однако качественно они могут быть отнесены также к трехмерным решеткам и поверхностной самодиффузии.

Финансирование. Работа А. С. А. и В. В. С. проведена при поддержке Правительства Российской Федерации (соглашение 074-02-2018-286) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-01495).

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Zhang, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, *Comput. Materials Sci.* **148**, 249 (2018).
2. J. Rest and S. Zawadzki, *A Mechanistic Model for the Prediction of Xe, I, Cs, Te, Ba, and Sr Release from Nuclear Fuel under Normal and Severe-Accident Conditions*, Argonne National Laboratory, USA (1992).
3. M. Veshchunov, V. Ozrin, V. Shestak, V. Tarasov, R. Dubourg, and G. Nicaise, *Nucl. Eng. and Design* **236**, 179 (2006).
4. M. Veshchunov, A. Boldyrev, A. Kuznetsov, V. Ozrin, M. Seryi, V. Shestak, V. Tarasov, G. Norman, A. Kuksin, and V. Pisarev, *Nucl. Eng. and Design* **295**, 116 (2015).
5. K. Morishita and R. Sugano, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255**, 52 (2007).
6. D. Schwen and R. Averbach, *J. Nucl. Materials* **402**, 116 (2010).
7. P. Trocellier, S. Agarwal, and S. Miro, *J. Nucl. Materials* **445**, 128 (2014).

8. A. Antropov, V. Ozrin, G. Smirnov, V. Stegailov, and V. Tarasov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1133**, 012029 (2018).
9. L. Willertz and P. Shewmon, *Metallurgical Trans.* **1**, 2217 (1970).
10. E. Mikhlin, *J. Nucl. Materials* **87**, 405 (1979).
11. C. Liu, J. Cohen, J. Adams, and A. Voter, *Surf. Sci.* **253**, 334 (1991).
12. N. Gjostein and J. Hirth, *Acta Metallurgica* **13**, 991 (1965).
13. J. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N. Bartelt, and J. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2506 (1997).
14. A. Kapoor, R. Yang, and C. Wong, *Catalysis Rev.–Sci. and Eng.* **31**, 129 (1989).
15. E. Gruber, *J. Appl. Phys.* **38**, 243 (1967).
16. Я. Гегузин, М. Кривоглаз, *Движение макроскопических включений в твердых телах*, Металлургия, Москва (1971).
17. J. Caillol, *J. Phys. A* **37**, 3077 (2004).
18. M. Veshchunov and V. Shestak, *J. Nucl. Materials* **376**, 174 (2008).