

Изотопический эффект при диффузии кислорода в несовершенных кристаллах оксида церия

© М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: akt_max@mail.ru

(Поступило в Редакцию 19 декабря 2013 г. В окончательной редакции 5 июня 2014 г.)

Методом высокоскоростной молекулярной динамики (с использованием графических процессоров) исследована объемная и поверхностная диффузия изотопов кислорода в различных фазовых состояниях в кристаллах $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$. Показано, что отношение коэффициентов диффузии изотопов кислорода — изотопический эффект $D(\text{O}^{16})/D(\text{O}^{18}) \approx 1.05$ в объеме моделируемых нанокристаллов хорошо совпадает с известным отношением $\sqrt{M(\text{O}^{18})/M(\text{O}^{16})} = 1.06$ и не зависит от температуры, фазового состояния или выбранного потенциала межчастичного взаимодействия. При этом на поверхности нанокристаллов в кристаллическом состоянии зарегистрирована линейная зависимость изотопического эффекта от температуры. Отношение коэффициентов диффузии легкого и тяжелого изотопов растет при уменьшении температуры, и при температуре $T = 1000 \text{ K}$ составляет $D(\text{O}^{16})/D(\text{O}^{18}) \approx 1.12$.

Введение

Широкое применение изотопов кислорода в технике и научных исследованиях обуславливает интерес к разработке новых методов разделения и выяснению механизмов их интенсификации. Одним из привлекательных методов является метод высокотемпературного разделения при диффузии изотопов кислорода через керамические мембраны или изотопном обмене молекул кислорода газовой фазы с ионами кислорода оксидных твердых электролитов. Последние в настоящее время достаточно широко используются в качестве топливных элементов и для получения высокочистого кислорода.

Одним из таких элементов является оксид церия. Высокая подвижность ионов кислорода в нем обусловлена большой концентрацией дефектов как за счет образования „примесных“ вакансий при введении иновалентной примеси типа гадолиния, так и за счет развитой структуры границ зерен, получаемой при спекании керамики [1,2].

В связи с малым отличием скоростей диффузии изотопов и относительно низкой подвижностью ионов кислорода в конденсированной фазе для достижения приемлемой погрешности изотопического эффекта при диффузии кислорода в несовершенных кристаллах $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ был применен метод высокоскоростной молекулярной динамики (МД) с использованием графических процессоров (см., например, [3]). При этом в качестве аналога массопереноса ионов кислорода по границам зерен в первом приближении можно использовать диффузию кислорода по поверхности моделируемого кристалла.

Дополнительный интерес, ввиду наличия в исследуемых кристаллах суперионного перехода при температурах порядка 0.7 температуры плавления, представляет исследование изотопического эффекта при диффузии кислорода в различных фазовых состояниях —

кристаллическом, включающим области примесного и собственного разупорядочения, суперионном и расплаве.

1. Методика моделирования

1.1. Реализация метода молекулярной динамики

В настоящей работе для моделирования диффузии изотопов кислорода O^{16} и O^{18} в кристаллах $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0, 0.2$) использовали метод классической МД с парными потенциалами в приближении „жестких“ ионов. Методика была подробно описана в [4], шаг интегрирования уравнений движения методом Эйлера с полушагом был равен $3.5 \cdot 10^{-15} \text{ s}$. Расчет дальнедействующих кулоновских сил (наиболее ресурсоемкая часть при моделировании ионных кристаллов, число вычислительных операций при этом пропорционально квадрату числа частиц) проводили на графических процессорах Ati Radeon 5870 и Ati Radeon 6970. Это позволило ускорить расчет шага МД более чем на 2 порядка величины по сравнению с классической реализацией на центральном процессоре.

Использовали два парных потенциала взаимодействия — КМКА12 [4] и Inaba [5] в форме Букингема

$$U_{IJ}(r_{IJ}) = K_E Q^2 q_I q_J r_{IJ}^{-6} + A_{IJ} \exp(-B_{IJ} r_{IJ}) - C_{IJ} r_{IJ}^{-6}, \quad (1)$$

где r_{IJ} — расстояние между частицами, K_E — электростатическая постоянная, q_I, q_J — целочисленные заряды ионов, A_{IJ}, B_{IJ}, C_{IJ} — параметры потенциала, описывающие отталкивание и дисперсионное притяжение соответственно. Для потенциалов КМКА12 некулоновские члены потенциала „катион–катион“ равны нулю. Величину зарядов ионов в кулоновской составляющей потенциала варьировали безразмерным множителем Q . Параметры потенциалов приведены в таблице.

Параметры потенциалов взаимодействия

Потенциал	Пара	Q , a.u.	A , eV/Å	B , eV	C , Å ⁶
КМКА12	O–O	0.625	50211.7	5.52	74.7961
	O–Ce		7.22.45	2.78386	0
	O–Gd		543.6734	2.78386	0
	O–O		978.718225	3.0120482	17.354366
Inaba	O–Ce	0.675	30845.22	4.730369	0
	O–Gd		174033.6574	5.5959709	0
	Ce–Ce		$2.080410708 \cdot 10^{10}$	11.01321586	0
	Ce–Gd		$1.40343 \cdot 10^{16}$	17.21170396	0
	Gd–Gd		$2.0833107987 \cdot 10^{37}$	39.37007874	0

Примечание. Данные потенциалы являются полуэмпирическими, с нецелым зарядом ионов.

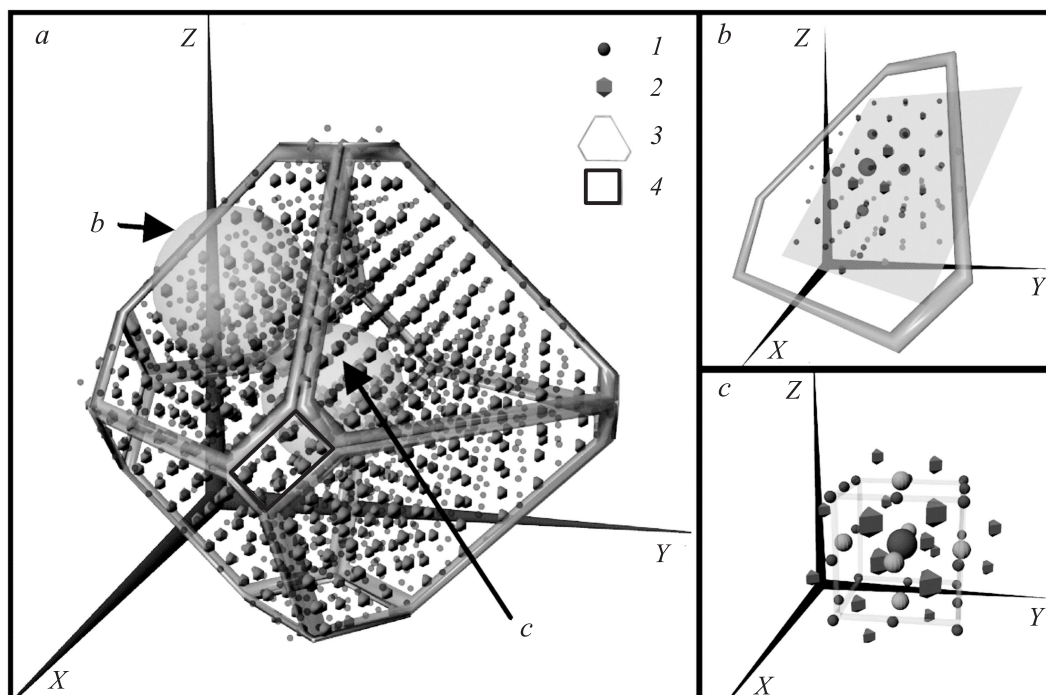


Рис. 1. Вид моделируемого нанокристалла в вакууме и аппроксимация его поверхности полигонами: *a* — общий вид нанокристалла в форме усеченного октаэдра, *b* — фрагмент кристаллической решетки на поверхности (111), выделенный сферой, *c* — аналогичный фрагмент в объеме нанокристалла; 1 — анионы (кислород), 2 — катионы, 3 — поверхность типа (111), 4 — поверхность типа (100).

Данные потенциалы являются полуэмпирическими, с нецелым зарядом ионов.

Основной расчет проводили на нанокристаллах в вакууме — так называемые нулевые граничные условия. Кристалл был отрелаксирован [4] и имел равновесную форму усеченного октаэдра. Вид нанокристалла в форме усеченного октаэдра, состоящего из 1500 ионов, приведен на рис. 1, *a*. Выделены сферами и показаны (рис. 1, *b, c*) фрагменты кристаллической решетки на поверхности (111) и в объеме нанокристалла соответственно.

Поверхность нанокристалла определялась процедурно, как и аппроксимация поверхностей типа (111) шестиугольниками и (100) четырехугольниками, каждые

100 МД шагов. На рис. 1, *b, c*, центральный анион и его ближайшие соседи (только на поверхности в случае рис. 1, *b*) увеличены в масштабе.

Для расчета объемных характеристик также проводили моделирование с потенциалами КМКА12 при периодических граничных условиях (ПГУ), которыми пользуются большинство авторов. Использовали баростат Берендсена [6] с временем релаксации 1 ps, поддерживали давление порядка 10^5 Па.

1.2. Расчет поверхностных и объемных коэффициентов диффузии

Коэффициент диффузии (КД), согласно теории случайных блужданий, вычисляли через средний квадрат

смещения (СКС) ионов:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum_I (\mathbf{r}_I(t) - \mathbf{r}_I(0))^2 \right] = CDt, \quad (2)$$

где t — время моделирования, N — число частиц для расчета СКС, \mathbf{r}_I — радиус-вектор частицы I , D — коэффициент диффузии. Постоянная C равна 6 для трехмерного случая, и 4 — для двумерного.

При определении коэффициентов диффузии для кристаллов конечного размера выделяли объемную и поверхностную расчетные области (методика расчета объемной СКС подробно изложена в работе [4]). Рассчитывали смещение для каждого из ионов, попадающих во внутреннюю сферическую область нанокристалла, при этом при окончательном расчете СКС исключали вклад тех ионов, которые хотя бы раз выходили на поверхность нанокристалла.

Поверхность нанокристалла определяли динамически в течение моделирования (каждые 100 МД шагов) как совокупность поверхностных катионов (определяли по количеству ближайших соседних катионов), поскольку подвижность катионов в системах со структурой флюорита на несколько порядков меньше подвижности анионов. Поверхностными кислородами считали анионы в ближайшем окружении поверхностных катионов. Как было показано в [7], диффузия поверхностных ионов имеет двумерный характер, и поэтому для поверхностных КД в (2) использовали постоянную $C = 4$.

При каждой температуре СКС объемных анионов составлял примерно 9 nm^2 , что для $T = 1000 \text{ K}$ для потенциалов КМКА12 означает длительность моделирования порядка 17 000 000 МД шагов или 60 ps. Для высоких температур и при плавлении использовали фиксированную длительность расчета СКС для данной температуры, равную 250 000 МД шагов. Характерные зависимости СКС изотопов кислорода от времени моделирования MSD(t) в данном случае для поверхности нанокристаллов приведены на рис. 2.

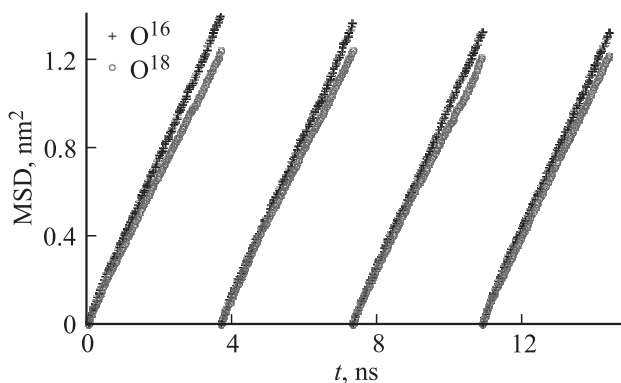


Рис. 2. Пример зависимости среднего квадрата смещений изотопов кислорода O^{16} и O^{18} на поверхности нанокристалла $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ из 11 600 ионов. Температура моделирования равна $T = 1160 \text{ K}$.

Для проверки влияния шага по времени при интегрировании уравнений движения (нефизичный расчет сил вследствие сильного сближения ионов при высокой температуре) моделировали системы СГО для обоих потенциалов с шагом $2 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ и длительность 400 000 МД шагов для данной температуры. При этом существенных отличий в КД обнаружено не было.

1.3. Методика вычисления изотопического эффекта

В качестве численной характеристики изотопического эффекта при диффузии кислорода (ИЭД) в настоящей работе принимали отношения КД тяжелого и легкого изотопов кислорода

$$\alpha = D(\text{O}^{18})/D(\text{O}^{16}). \quad (3)$$

Основной критерий достоверности вычисления ИЭД — это величина стандартного отклонения (СО) температурной зависимости $\alpha(T)$. Несмотря на то что для определенной температуры КД вычисляется с погрешностью 0.1% и менее, стандартное отклонение температурной зависимости КД может составлять 10% и более в зависимости от числа частиц моделируемой системы и длительности расчетов. Таким образом, с учетом квадратичной зависимости числа вычислительных операций от числа частиц необходимо выбрать оптимальное число частиц и длительность моделирования так, чтобы величина $(\alpha - 1)$ была не меньше, чем СО температурной зависимости ИЭД, а в идеале больше, чем удвоенное или утроенное ее значение.

Есть два способа расчета ИЭД: первый способ — моделировать непосредственно систему со смесью изотопов в определенной пропорции, второй способ — моделировать параллельно две идентичные системы с единственным изотопом кислорода в них. Сравнение данных способов расчета проводили на системах $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ из 2506 ионов при ПГУ, что позволило исключить влияние поверхности. Ионы примеси Gd были распределены парами, измерения проводили при температурах $T = 2300\text{--}1600 \text{ K}$ с шагом 50 K, были использованы потенциалы КМКА12. Для смеси изотопов в пропорции 1 : 1, где половина ионов основного изотопа O^{16} была заменена ионами кислорода O^{18} , расчет при каждой температуре длился до тех пор, пока средний квадрат смещение изотопа O^{16} не достигал величины 90 nm^2 (среднее смещение $9.5 \text{ nm} \sim 17$ периодов решетки). Величина среднего ИЭД на данном температурном интервале $\alpha = 1.018 \pm 0.064$, что явно не достаточно для достоверного утверждения о наличии эффекта разделения. Моделирование вторым способом параллельно с отдельными изотопами в каждой системе при пороговой величине СКС 9 nm^2 (в 10 раз меньше, чем для способа со смесью изотопов) дало среднее значение ИЭД $\alpha = 1.045 \pm 0.036$. Надо отметить, что увеличение порогового значения СКС до 36 nm^2 в способе с отдельными изотопами не улучшило стандартное

отклонение ИЭД $\alpha = 1.063 \pm 0.048$, что означает, что именно число частиц в моделируемой системе наиболее сильно влияет на достоверность определения ИЭД.

Таким образом, второй способ с параллельным моделированием систем с единственным типом изотопа кислорода (O^{16} или O^{18}) в каждой дает гораздо лучшую величину стандартного отклонения ИЭД за приемлемые времена моделирования. Данный способ не учитывает взаимной корреляции изотопов при движении и, по-видимому, является верхней оценкой ИЭД. Тем не менее основные результаты в настоящей работе были получены именно им. При изолированных ГУ был выбран размер моделируемых нанокристаллов около 12 000 ионов. Число ионов, участвующих в расчете объемного и поверхностного СКС, было равно примерно 1200 и 2800 соответственно. Величина СКС при данной температуре моделирования была не менее 9 nm^2 . Моделирование смеси изотопов в одном нанокристалле аналогично расчетам при ПГУ дало значение СО больше величины $(\alpha - 1)$.

Основной практический интерес представляет система $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с примесью Gd ($x = 0.2$) при низких температурах $T \leq 1200 \text{ K}$. Тем не менее в настоящей работе мы рассчитывали ИЭД также для чистого CeO_2 и помимо кристаллического состояния определяли ИЭД и в расплаве.

2. Результаты моделирования и их обсуждение

2.1. Диффузия анионов на поверхности и в объеме нанокристалла

Температурные зависимости коэффициентов диффузии анионов O^{16} на поверхности и в объеме нанокристалла приведены на рис. 3. Скачок КД на рис. 3 означает плавление нанокристалла. Также приведены для сравнения коэффициенты диффузии кислорода, полученные из экспериментальных значений проводимости с помощью соотношения Нернста–Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{q^2 n} \sigma, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, σ — проводимость, q — заряд ионов, n — объемная концентрация ионов. Данные Иванова и др. [1] — общая проводимость, измеренная на керамике с субмикроструктурной структурой в диапазоне 673–1235 К, для которой вклад границ зерен в общую проводимость несущественен, особенно при высоких температурах. Данные Zhang [8] получены из объемной проводимости методом импедансной спектроскопии, приведенная на рис. 3 линейная экстраполяция (5a) получена по пяти точкам в диапазоне температур 698–823 К выше низкотемпературного изгиба.

При низких температурах в случае примесных систем ($x = 0.2$) поверхностные и объемные КД примерно

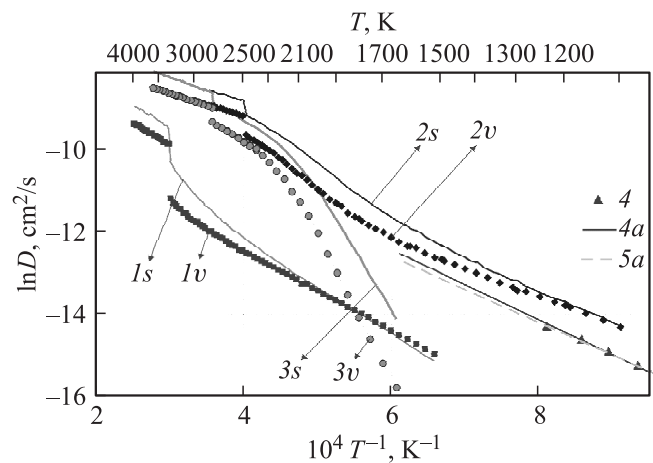


Рис. 3. Сравнение коэффициентов диффузии анионов O^{16} на поверхности и в объеме нанокристаллов. $1s$ и $1v$ — поверхностные и объемные КД в системе $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с потенциалами Inaba, $2s$ и $2v$ — система $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с потенциалами КМКА12, $3s$ и $3v$ — система CeO_2 с потенциалами КМКА12; 4 — данные, полученные Ивановым и др. из общей проводимости керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, 4a — их линейная аппроксимация, 5a — аппроксимация высокотемпературных данных Zhang по объемной проводимости $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (не приведены, чтобы не уменьшать масштаб рисунка).

одинаковы по абсолютной величине. Величина КД в случае вакансионного механизма диффузии определяется произведением двух независимых множителей, один из которых зависит от концентрации вакансий, а другой определяется вероятностью иона переместиться в эту вакансию, т. е. энергией миграции E_M :

$$D = LC_V(T) \exp(-E_M/kT),$$

$$C_V(T) = C_V^D + C_V^{AF}(T),$$

$$C_V^{AF} \sim (-E_{AF}/2kT), \quad (5)$$

где L — константа, C_V — общая концентрация вакансий, причем концентрация примесных вакансий C_V^D постоянна, а концентрация антифренкелевских вакансий C_V^{AF} определяется соответствующей энергией образования E_{AF} . Термические (антифренкелевские) вакансии образуются гораздо легче на поверхности, чем в объеме, для потенциалов КМКА12 с энергией 3 и 4 eV соответственно [7]. При этом энергии миграции примерно одинаковые по величине. Как можно увидеть на рис. 1, b, ближайшие анионы на поверхности (111) находятся на расстоянии $a\sqrt{2}/2$ от центрального аниона, а в объеме — на расстоянии $a/2$, где a — период решетки. Таким образом, на поверхности иону легче двигаться, но для прыжка требуется пройти большее расстояние, чем в объеме.

В чистом CeO_2 присутствуют только собственные (термические) вакансии, поэтому поверхностный КД $3s$ на рис. 3 всегда превышает объемный. В нанокристаллах $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с примесью Gd при низких температурах

термические вакансии практически отсутствуют как на поверхности, так и объеме, и диффузия определяется только энергией миграции, что приводит к близким значениям поверхностных и объемных КД.

2.2. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов

Изотопический эффект α_V при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ с примесью Gd для обоих потенциалов взаимодействия в кристаллическом состоянии и в расплаве приведен на рис. 4.

Из рис. 4 можно сделать вывод, что ИЭД практически не зависит от температуры, а его величина не зависит от потенциала взаимодействия. Усредненные величины ИЭД для кристаллического состояния равны $\alpha_V(Inaba) = 1.043 \pm 0.022$ и $\alpha_V(КМКА12) = 1.051 \pm 0.019$. Данные значения хорошо совпадают с теоретическим соотношением $\sqrt{M(O^{18})/M(O^{16})}$, где M — молекулярная масса, и равным 1.061. Также расчетные данные хорошо совпадают с приведенными в разд. 1.3 данными, полученными при периодических граничных условиях, что также означает корректность методики расчета КД для изолированного нанокристалла в вакууме.

Ввиду низкой подвижности анионов в чистом CeO_2 при средних температурах (технологически реализуемых) ИЭД в нем представляет, скорее, теоретический интерес. Однако отсутствие примесных вакансий позволяет лучше разобраться в механизмах диффузии и влиянии различных типов вакансий, и ИЭД в объеме нанокристалла приведен на рис. 5.

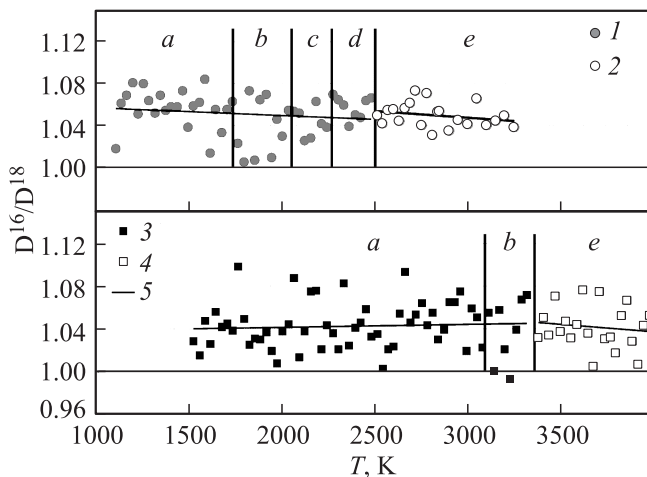


Рис. 4. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов с примесью Gd. Верхняя половина относится к данным, полученным с потенциалами КМКА12, нижняя — с потенциалами Inaba. 1, 3 — кристаллическое состояние, 2, 4 — расплав, 5 — линейная аппроксимация; a — область примесного разупорядочения, b — область собственного разупорядочения, c — суперионный переход, d — расплав анионной подрешетки, e — расплав кристалла.

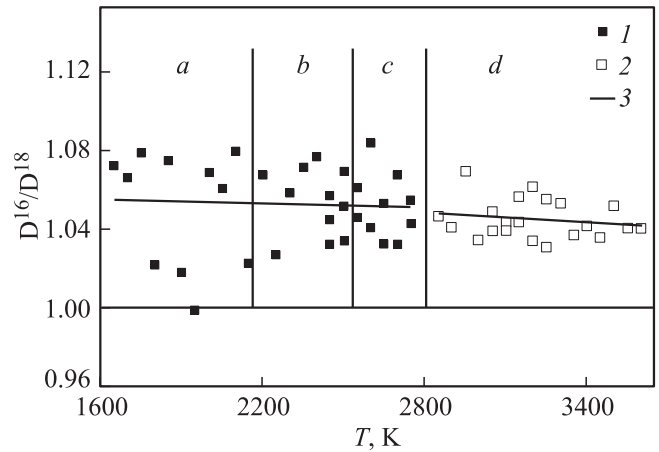


Рис. 5. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов чистого CeO_2 с потенциалами КМКА12: 1 — кристаллическое состояние, 2 — расплав, 3 — линейная аппроксимация данных 1 и 2; a — область собственного разупорядочения, b — суперионный переход, c — расплав анионной подрешетки, d — расплав всего нанокристалла.

Для потенциалов КМКА12 объемный ИЭД также не зависит от температуры, как и в случае примесных кристаллов, и равен $\alpha_V(CeO_2) = 1.051 \pm 0.022$.

2.3. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов

Интерес к поверхности обусловлен прежде всего тем, что процессы на ней в некотором роде аналогичны процессам, протекающим по границам зерен. Это следует хотя бы из тех простейших соображений, что число связей иона на поверхности равно половине от числа в объеме, а на границе зерна имеют промежуточные значения между поверхностью и объемом. Цериево-гадолиниевая керамика представляет собой поликристаллический материал с сильно развитыми границами зерен. ИЭД α_S на поверхности нанокристаллов $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ с примесью Gd для обоих потенциалов взаимодействия в кристаллическом состоянии и в расплаве приведен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что в отличие от объемного ИЭД на поверхности ИЭД растет с уменьшением температуры для обоих исследованных потенциалов взаимодействия. При этом в расплаве, по-видимому, поверхностный ИЭД не зависит от температуры. Данные для кристаллического состояния (рис. 6 (1) и (3)) обрабатывали линейной зависимостью от температуры, для потенциалов КМКА12 получили $\alpha_S(КМКА12) = (1.131 \pm 0.011) - (3.653 \pm 0.615) \cdot 10^{-5} T$, а для потенциалов Inaba $\alpha_S(Inaba) = (1.185 \pm 0.014) - (5.162 \pm 0.564) \cdot 10^{-5} T$.

ИЭД на поверхности нанокристалла чистого CeO_2 для потенциалов КМКА12 приведен на рис. 7.

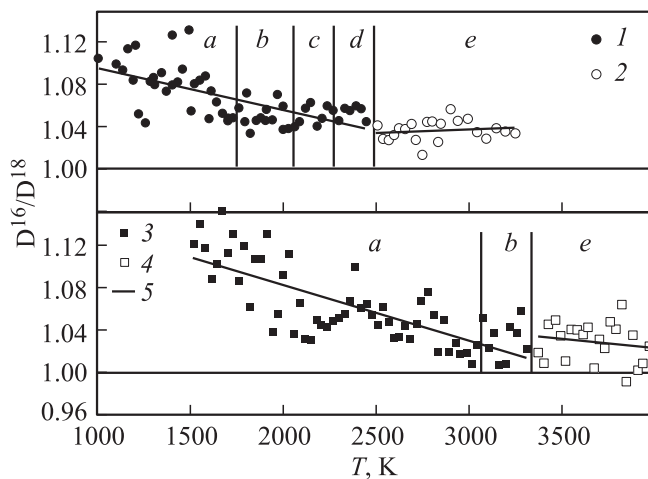


Рис. 6. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов с примесью Gd. Данные на верхней части рисунка получены с потенциалами KMKA12, а на нижней — с потенциалами Inaba: 1 и 3 — кристаллическое состояние, 2 и 4 — расплав, 5 — линейная аппроксимация этих данных. Области *a* — примесного разупорядочения, *b* — собственного разупорядочения, *c* — суперионного перехода, *d* — суперионного состояния анионной подрешетки, *e* — расплава всего кристалла.

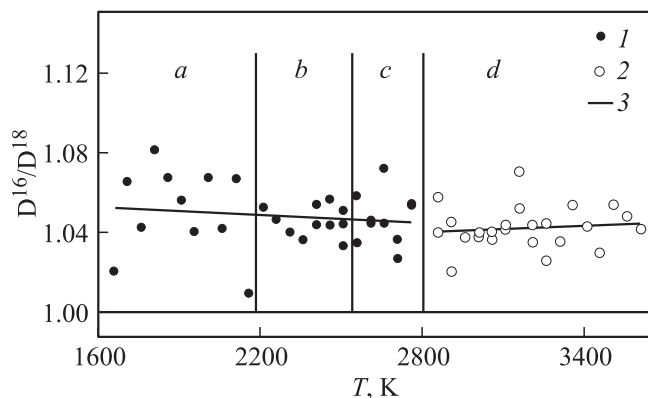


Рис. 7. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов CeO_2 с потенциалами KMKA12: 1 — кристаллическое состояние, 2 — расплав, 3 — линейная аппроксимация данных 1 и 2; *a* — область собственного (термического) разупорядочения, *b* — суперионный переход, *c* — расплав анионной подрешетки, *d* — расплав всего нанокристалла.

На основании рис. 7 можно полагать, что ИЭД на поверхности нанокристаллов чистого CeO_2 не зависит от температуры аналогично ИЭД в объеме нанокристаллов и данное поведение отличается от поверхностного ИЭД примесных кристаллов. Для чистого нанокристалла с потенциалами KMKA12 поверхностный ИЭД равен $\alpha_S(\text{CeO}_2) = 1.048 \pm 0.018$, что в пределах погрешности хорошо совпадает с объемным ИЭД для всех рассмотренных систем.

2.4. Зависимость изотопического эффекта от температуры при диффузии кислорода на поверхности примесных кристаллов

Ион на поверхности нанокристалла может двигаться как вдоль поверхности, так и перпендикулярно поверхности в объеме нанокристалла. Чтобы узнать, какой тип движения определяет температурную зависимость поверхностного ИЭД, раскладывали смещение поверхностного иона на путь, прошедший им вдоль поверхности P_S и в объеме нанокристалла P_V . Для этого аппроксимировали поверхность нанокристалла некоторой эквивалентной сферой, поскольку он имеет сферически-симметричную форму усеченного октаэдра, радиус которой равен среднему расстоянию от центра масс до поверхностных катионов. Для каждого иона вычисляли расстояние, которое он прошел вдоль поверхности сферы (длину хорды) и вглубь нанокристалла (разница расстояний в текущий и начальный моменты времени до центра сферы). Методика подобного разложения подробно описана в [7]. По аналогии с (2) и (3) определяли тангенсальный и нормальный изотопический эффект как отношение средних квадратов смещений P^{16} и P^{18} ионов легкого и тяжелого изотопов кислорода вдоль поверхности и в объеме нанокристалла соответственно. Данные температурные зависимости для примесных кристаллов для обоих потенциалов взаимодействия, для кристаллического состояния приведены на рис. 8.

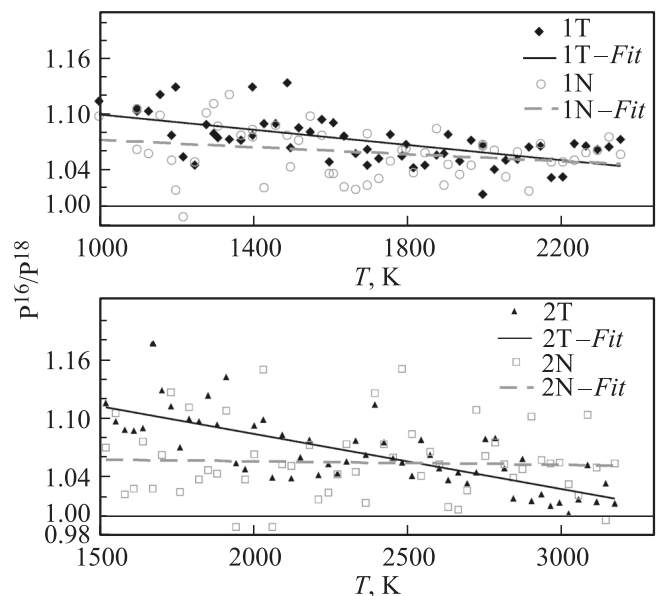


Рис. 8. Тангенсальный и нормальный изотопический эффекты при смещении ионов кислорода вдоль поверхности и в глубь объема нанокристаллов $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Данные на верхней части рисунка получены с потенциалами KMKA12, а на нижней — с потенциалами Inaba. 1T и 2N — тангенсальный изотопический эффект (при смещении анионов вдоль поверхности), 1N и 2N — нормальный изотопический эффект (при смещении перпендикулярно поверхности в объеме нанокристалла), 1T-Fit, 2T-Fit, 1N-Fit, 2N-Fit — соответствующие линейные аппроксимации.

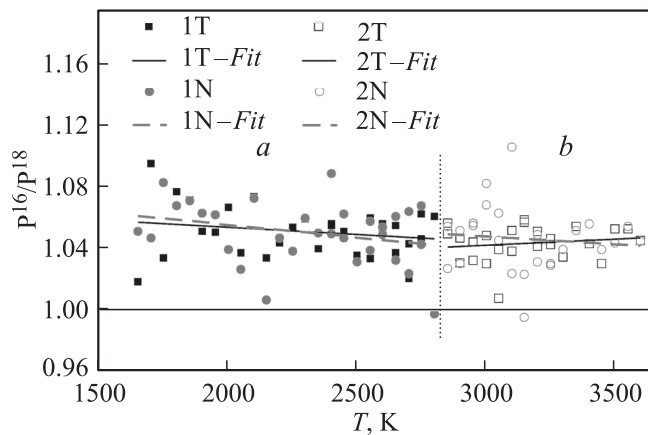


Рис. 9. Тангенсальный и нормальный изотопический эффекты при смещении ионов кислорода вдоль поверхности и в глубь объема нанокристаллов CeO_2 с потенциалами КМКА12: *a* — кристаллическое состояние, *b* — расплав; *1T* и *2T* — тангенсальный изотопический эффект, *1N* и *2N* — нормальный изотопический эффект, *1T-Fit*, *2T-Fit*, *1N-Fit*, *2N-Fit* — соответствующие линейные аппроксимации.

Из данных на рис. 8 можно полагать, что в общем случае тангенсальный изотопический эффект (при движении ионов вдоль поверхности) P_S^{16}/P_S^{18} зависит от температуры, а нормальный (движение перпендикулярно поверхности вглубь нанокристалла) P_V^{16}/P_V^{18} от температуры практически не зависит и в общем совпадает по величине с ИЭД в объеме нанокристаллов.

Тангенсальный и нормальный изотопические эффекты при движении поверхностных анионов были рассчитаны для нанокристаллов чистого CeO_2 с потенциалами КМКА12 аналогичным образом и показаны на рис. 9. Из рисунка видно, что никаких ярко выраженных температурных зависимостей изотопического эффекта при смещении вдоль поверхности или в глубь нанокристалла в чистом CeO_2 не наблюдается. Абсолютные значения также близки к значениям объемного ИЭД, несмотря на большие погрешности.

Сравнение чистых и примесных систем (рис. 8 и 9) позволяет сделать вывод, что температурная зависимость в последнем случае обусловлена именно наличием примесных вакансий на поверхности. При прыжке в соседнюю примесную вакансию поверхностный анион должен набрать достаточно кинетической энергии, чтобы преодолеть потенциальный барьер окружающих его трех катионов (рис. 1, *b*). При этом ионы могут испытывать компенсирующее смещение, препятствующее прыжку, поскольку менее ограничены соседями, чем в объеме нанокристалла. Видимо эти обстоятельства приводят к тому, что при понижении температуры изотоп кислорода O^{16} с меньшей массой совершает диффузионные скачки чаще, чем изотоп O^{18} .

Выводы

1. Методом высокоскоростной молекулярной динамики рассчитаны величины изотопического эффекта при диффузии кислорода на поверхности и в объеме кристаллов оксида церия с примесью гадолиния. Для двух различных наборов парных потенциалов взаимодействия результаты расчетов практически совпадают.

2. При диффузии в объеме нанокристаллов величина изотопического эффекта примерно равна 1.048 ± 0.021 , не зависит от температуры во всем исследованном диапазоне $T = 1000\text{--}4000$ К, от фазового состояния нанокристалла и от наличия примеси гадолиния.

3. Для поверхностной диффузии только в случае нанокристаллов с примесью гадолиния $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ в кристаллическом состоянии наблюдается зависимость изотопического эффекта при диффузии кислорода от температуры, которую можно записать как $\alpha_s = (1.158 \pm 0.009) - (5.314 \pm 0.506) \cdot 10^{-5} T$. В остальных случаях на поверхности температурная зависимость не наблюдается.

4. Показано, что зависимость изотопического эффекта при диффузии от температуры связана с наличием примесных вакансий на поверхности. При этом при низких температурах легкий изотоп кислорода становится более подвижным, чем тяжелый, именно при движении вдоль поверхности, а не перпендикулярно ей в глубь нанокристалла.

5. Необходимо иметь в виду, что на результирующий коэффициент разделения влияет не только изотопический эффект при диффузии, но так же и изотопический эффект при растворимости на поверхности (в объеме) керамики. Тем не менее обнаруженная в настоящей работе температурная зависимость изотопического эффекта при диффузии кислорода на поверхности дает основание для экспериментальной проверки возможности эффективного получения изотопов кислорода с помощью существующих твердых оксидных топливных элементов на основе керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с сильно развитыми границами зерен при низких температурах.

Список литературы

- [1] Иванов В.В., Котов Ю.А., Горелов В.П. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 694–701.
- [2] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. // Sol. Stat. Ionics. 2000. Vol. 129. P. 63–94.
- [3] Боярченко А.С., Поташиников С.И. // Вычислительные методы и программирование. 2009. Т. 10. С. 158–175.
- [4] Kovalenko M.A., Kupryazhkin A.Yu. // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 430. N 1–3. P. 12–19.
- [5] Inaba H., Sagawa R., Hayashi H., Kawamura K. // Sol. State Ionics. 1999. Vol. 122. P. 95–103.
- [6] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 8. P. 3684–3690.
- [7] Kovalenko M.A., Kupryazhkin A.Yu. // Surf. Sci. 2013. Vol. 618. P. 120–131.
- [8] Zhang T.S., Ma J., Kong L.B., Chan S.H., Kilner J.A. // Sol. State. Ionics. 2004. Vol. 170. P. 209–217.