

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Dmitrijs Bočarovs

**VIRSMAS ĪPAŠĪBU UN REAKCIJAS SPĒJU  
MODELĒŠANA NO PIRMAJEM PRINCIPIEM  
NITRĪDU KODOLU DEGVIELAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2012

Promocijas darbs izstrādāts no 2006. gada oktobra līdz 2011. gada augustam Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Darba forma: publikāciju kopa.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Datorzinātnes pielietojumi un tās saiknes ar kvantu fiziku”.

Līguma Nr. 2009/0216/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/044



Eiropas Savienība



**LATVIJAS**  
**UNIVERSITĀTE**  
ANNO 1919 UNIVERSITY OF LATVIA

## IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darba vadītājs: *Dr. chem.* LU Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks  
**Jurijs Žukovskis**

Promocijas darba recenzenti:

*Dr.* lektors **Ģirts Barinovs**, Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultāte

*Dr.* prof. **Roberto Kačūfo** (*Roberto Caciuffo*), Eiropas Komisijas Transurāna elementu institūts

*Dr. habil.* vadošais pētnieks **Linards Skuja**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Promocijas darbs tiks aizstāvēts atklātā sesijā

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētajā promocijas padomes sēdē  
2012. gada 24. janvārī. plkst. 15.00 Cietvielu fizikas institūtā Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā,  
Kalpaka bulv. 4, un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas un astronomijas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes  
priekšsēdētājs: *Dr. habil. phys.* **Ivars Tāle**

© Dmitrijs Bočarovs, 2012  
© Latvijas Universitāte, 2012

ISBN 978-9984-45-436-8

# Saturs

Anotācija .....	5
Saīsinājumu saraksts .....	6
1. Ievads .....	7
1.1. Motivācija .....	7
1.2. Autora ieguldījums .....	7
1.3. Zinātniskā novitāte .....	9
2. Literatūras apraksts .....	10
2.1. UN īpašību eksperimentālie pētījumi .....	10
2.2. Urāna nitrīda mijiedarbība ar skābekli .....	12
2.3. Iepriekšējie UN un citu saistīto aktinīdu savienojumu teorētiskie aprēķini .....	14
3. Teorētiskie pamati .....	18
3.1. Blīvuma funkcionāļa metodes (DFT) pamati .....	18
3.2. Apmaiņas–korelācijas funkcionāļi .....	18
3.3. Pseudopotenciāli .....	19
3.4. Plakano viļņu formālisms .....	20
3.5. Aprēķinu parametri VASP-4 datoru programmā .....	21
3.6. Aprēķinu parametri LCAO CRYSTAL-06 datoru programmā .....	22
3.7. Plātnes modelis un defektu periodiskums .....	23
4. UN tilpuma modelēšana .....	25
5. UN (001) un (110) virsmas strukturālās īpašības .....	27
6. UN ideālas virsmas modelēšana .....	29
6.1. Bezdefektu UN(001) virsmas PW un LCAO aprēķini .....	29
6.2. Bezdefektu UN (001) un (110) virsmas PW aprēķini ar spina relaksāciju ....	31
6.3. Ideālas UN virsmas aprēķini: kopsavilkums .....	33
7. N un U vakanču modelēšana .....	34
7.1. Vakances aprēķini: modelis un veidošanās enerģijas .....	34
7.2. Vakanču radītā virsmas rekonstrukcija .....	36
7.3. Elektroniskās īpašības: virsmas šūnas ierobežotā izmēra efekti un superšūnas izmēra izvēle .....	38
7.4. Magnētiskās īpašības .....	39
7.5. N vakanču aprēķinu rezultātu salīdzinājums UN (001) un (110) virsmai .....	39
7.6. Vakances aprēķini: kopsavilkums .....	40

8. O adsorbcijas un migrācijas modelēšana uz UN bezdefektu virsmas .....	41
8.1. Atomāra skābekļa adsorbcija .....	41
8.1.1. Modelis un teorētiskie pamati .....	41
8.1.2. Atomārās adsorbcijas bez spina relaksācijas PW un LCAO aprēķinu salīdzinājums .....	42
8.1.3. Saites enerģijas, lādiņu un struktūras relaksācijas PW aprēķini .....	42
8.1.4. Elektronisko īpašību analīze .....	44
8.1.5. Salīdzinājums skābekļa adsorbcijai virs UN(001) un UN(110) virsmas .....	45
8.1.6. Atomāra skābekļa adsorbcija: kopsavilkums .....	46
8.2. Molekulārā skābekļa adsorbcija .....	46
8.2.1. Modelis un teorētiskais pamatojums .....	46
8.2.2. Spontānā disociācija .....	47
8.2.3. Adsorbētās molekulas elektroniskās īpašības .....	49
8.3. O adatoms migrācijas trajektoriju modelēšana gar UN(001) virsmu .....	51
9. O atomu migrācija un iekļaušana UN (001) defektīvā virsmā .....	53
9.1. O adatoms zemo barjeru iekļaušana no pozīcijas virs $U_{surf}$ atoma uz $N_{surf}$ vakanci .....	53
9.2. Skābekļa iekļaušana virsmas vakancēs .....	54
9.2.1. Modelis un teorētiskais pamatojums .....	54
9.2.2. Skābekļa iekļaušanas un šķīdināšanas enerģija .....	55
9.2.3. Spinu blīvums un lādiņi pēc Badera .....	57
9.2.4. Lādiņu pārdalījuma analīze: virsmas šūnas ierobežota izmēra efekti un superšūnas izmēra izvēle .....	57
9.2.5. Iekļautā skābekļa elektronisko stāvokļu blīvums (DOS) .....	58
9.2.6. Salīdzināšana skābekļa iekļaušanai N vakancē uz UN(001) un (110) virsmas .....	59
9.2.7. Skābekļa iekļaušanas modelēšana: kopsavilkums .....	60
10. Kopsavilkums .....	61
11. Galvenās tēzes .....	62
12. Literatūra .....	63
12.1. Autora publicētie darbi par promocijas tēmu .....	63
12.2. Citi autora publicētie darbi .....	63
12.3. Literatūras saraksts .....	63
13. Dalība zinātniskās konferencēs .....	68
Pateicības .....	70

## Anotācija

Urāna mononitrīds UN ir viens no materiāliem, kuru var izmantot kā perspektīvu degvielu IV paaudzes kodolu reaktoriem. Tā kā UN paraugos vienmēr atrodas ievērojams daudzums skābekļa piemaisījumu, nepieciešams izprast O adsorbcijas mehānismu, kā arī tam sekojošo UN oksidēšanos.

Mēs pirmo reizi veicām UN virsmas un tās mijiedarbības ar skābekli detalizētu pētījumu, izmantojot DFT PAW metodi VASP programmas ietvaros. U un N vakances veidošanās enerģijas, kā arī saites enerģijas virs UN virsmas adsorbētajiem skābekļa atomiem un molekulām tika apskatītas kopā ar lādiņu pārdalīšanos, elektronisko stāvokļu blīvumu un O atomu migrācijas trajektorijām. Veiktie aprēķini ļauj piedāvāt enerģētiski iespējamo mehānismu UN(001) virsmas daļējai piesātināšanai ar skābekli. Tas izskaidro eksperimentāli novērojamo vieglo UN oksidāciju gaisā.

**Atslēgvārdi:** kvantu ķīmija, blīvuma funkcionāla teorijas aprēķini, urāna mononitrīds, virsmas defekti, skābekļa adsorbcija.

## Saīsinājumu saraksts

- 2D – divdimensiju
- 3D – trīsdimensiju
- AE – pilnelektronu
- AFM – antiferomagnētisks stāvoklis
- BS – bāzes funkciju komplekts
- BZ – Briljuena zona
- CASTEP – komerciālā un akadēmiskā programmatūras pakotne, kas balstās uz PW formālismu un pseidopotenciāliem
- CFI – Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
- CRYSTAL – datoru pakotne periodisko sistēmu un molekulu LCAO aprēķiniem no pirmajiem principiem
- DFT – blīvuma funkcionāla teorija
- DOS – stāvokļu blīvums
- EC FP-7 – Eiropas Savienības 7. Ietvara programma
- EXAFS – rentgenabsorbcijas spektra izstieptā sīkstruktūra
- fcc* – kubiskā skaldnē centrētā struktūra
- FM – feromagnētiskais stāvoklis
- GAUSSIAN – datoru pakotne LCAO aprēķiniem no pirmajiem principiem
- GGA – vispārinātā gradienta tuvinājums
- KKR-GF – Korringa-Kona-Rostokera Grīna funkcija
- LAPW – linearizētais paplašinātais plakanais vilnis
- LC – lielā serdeņa pseidopotenciāli
- LCAO – atomāro orbitāļu lineārā kombinācija
- LDA – lokālā blīvuma tuvinājums
- LMTO – lineārās „muffin-tin” orbitāles
- ML – monoslānis
- MT60 – Mosjagina-Titova mazā serdeņa pseidopotenciāls, kas satur 60 elektronus serdenī
- MT78 – Mosjagina-Titova lielā serdeņa pseidopotenciāls, kas satur 78 elektronus serdenī
- PAW – projicēto paplašināto viļņu metode
- PBE – Perdju-Burke-Ernzerhofa (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) apmaiņas-korelācijas funkcionālis
- ppm – daļiņu skaits uz miljonu
- PS – pseidoviļņu mikstā funkcija
- PW – plakanie viļņi
- PW91 – Perdju-Vanga-91 (*Perdew-Wang-91*) apmaiņas-korelācijas funkcionālis
- RBS – Rezenforda apgrieztās izkliedes spektroskopija
- RECP – relatīvistiskais efektīva serdeņa pseidopotenciāls
- RMM-DIIS – atlikuma minimizācijas metode iteratīvās telpas tiešajā inversijā
- SC – mazā serdeņa pseidopotenciāli
- SC60 – Štutgartes-Ķelnes grupas pseidopotenciāls SC60 ar 60 elektroniem serdenī
- SEM – skenējošā elektronu mikroskopija
- UPS – ultravioletā fotoelektronu spektroskopija
- US-PP – ultramikstais pseidopotenciāls
- UV – ultravioletais
- VASP – Vīnes modelēšanas pakotne no pirmajiem principiem (*Vienna ab initio simulation package*), kas balstās uz PW formālismu un pseidopotenciāliem
- XPS – rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
- XRD – rentgenstaru difrakcija

# 1. Ievads

## 1.1. Motivācija

Urāna mononitrīds (UN) ir viens no daudzsološiem oksīdu nesaturošiem materiāliem, ko varētu izmantot kodolu degvielai t. s. IV paaudzes ātrajos kodolu reaktoros, kuru ieviešana varētu sākties pēc 20–30 gadiem [1, 2]. Urāna nitrīdam tika atklātas vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar tradicionālajām  $UO_2$  tipa degvielām (piemēram, augstāka siltumvadītspēja un lielāks metāla blīvums, kā arī augsta šķīdība slāpekļskābē degvielas pārstrādes laikā [2]). Tomēr viena no svarīgākajām aktinīdu nitrīdu problēmām ir to izteiktā oksidācija skābekli saturošā atmosfērā (tajā skaitā pie zemiem parciālajiem spiedieniem), kas ietekmē kodoldegvielas ražīgumu [3, 4]. Tāpēc ir svarīgi saprast UN oksidācijas mehānisma sākotnējo stadiju un atrast veidus, kā uzlabot kodoldegvielas kvalitāti nākotnē.

Galvenais šī promocijas darba mērķis ir iegūt ticamu informāciju par atomāro un elektronisko struktūru gan perfektām, gan defektu saturošām UN virsmas struktūrām, kā arī izprast virsmas oksidēšanās sākotnējo stadiju. Tas tiks darīts, risinot šādus uzdevumus:

- UN tilpuma modelēšana, lai pareizi izvēlētos virsmas aprēķinu parametrus;
- ideālas UN virsmas modelēšana, īpašu uzmanību pievēršot virsmas anizotropajai relaksācijai un pārbūvei;
- atsevišķo N un U vakanču modelēšana, kā arī virsmas defektu veidošanās enerģiju aprēķini;
- molekulārā un atomārā skābekļa adsorbcijas modelēšana uz ideālas UN virsmas;
- skābekļa migrācijas modelēšana pa UN(001) ideālo un defektu saturošo virsmu;
- O adatomu iekļaušanās modelēšana uz virsmas eksistējošās vakancēs;
- UN (001) un (110) virsmām iegūto rezultātu salīdzinājums;
- UN virsmas oksidēšanas atomistiskā modeļa izveide.

Šis pētījums tika veikts sadarbības līguma No. 205343-2006-07 F1ED KAR LV starp Cietvielu fizikas institūtu (Rīgā) un Transurānu elementu institūtu (Karlsruē, Vācijā) ietvaros, kā arī ir viens no Eiropas Komisijas 7. Ietvara programmas *Basic Research for Innovative Fuel Design for Generation-IV systems (F-BRIDGE)* projektā iekļautajiem uzdevumiem.

## 1.2. Autora ieguldījums

Aprēķinu galvenie rezultāti, kas apskatīti un izanalizēti promocijas darbā, publicēti piecos rakstos prestižos starptautiskos žurnālos [P1–P5], kā arī prezentēti mutiskajos un standu referātos starptautiskās un vietējās konferencēs (sk. konferenču sarakstu 13. nodaļā). Autors sniedza būtisku ieguldījumu rakstu un konferenču prezentāciju sagatavošanā un rakstišanā, kā arī bija korespondējošais autors [P2–P5] rakstiem.

Lielāko rezultātu daļu autors ieguva, izmantojot PW aprēķinus (VASP datoru programma) (gandrīz visi aprēķini, kas iegūti [P1–P5] rakstos, izņemot  $N_2$  molekulas un alfa-urāna tilpuma aprēķinus [P4, P5]). Sadarbībā ar Sanktpēterburgas Valsts universitāti (Krievija) tika veikti arī LCAO aprēķini (CRYSTAL datoru programma) [P1, P2], lai salīdzinātu abas *ab initio* pieejas, kuras izmantotas UN virsmas un tās ķīmiskās reaktivitātes modelēšanā. Autors instalēja datoru programmatūru parastā un paralēlā režīmā gan Latvijas Supeklasterī (CFI, Rīga), gan Skaitļošanas pētniecības centrā Garhingā (Vācija). Turklāt autors optimizēja ievada parametrus un galvenos uzstādījumus VASP aprēķiniem (sīkāku informāciju sk. 3. nodaļā), detalizēti analizēja izejas failus, lai lietotu iegūtos rezultātus tālākai apstrādei un interpretācijai, kā arī uzrakstīja dažādus skriptus, lai vadītu programmatūru un analizētu iegūtos rezultātus (piemēram, lai uzzīmētu DOS no VASP izejas failiem, attēlotu zonu struktūru, aprēķinātu magnētiskos momentus, elastības moduli, kā arī ekonomiski sadalītu resursus paralēlajos aprēķinos).

Tā kā līdz šim zinātniskajā literatūrā ir publicēts ierobežots skaits teorētisku un eksperimentālu datu, viena no svarīgām problēmām bija rūpīgi pārbaudīt šajā promocijas darbā aprēķinātos rezultātus. Autors izvēlējās šādas pārbaudes metodes.

1) *Iegūto rezultātu salīdzinājums ar citiem eksperimentāliem vai teorētiskiem datiem.*

Piemēram, kā uzrādīts literatūrā [1], UN režģa konstante  $a_0 = 4.886 \text{ \AA}$ , elastības modulis  $B = 194 \text{ GPa}$  un kohēzijas enerģija  $E_0 = 13.6 \text{ eV}$ . Šie parametri tika izmantoti salīdzināšanai ar vērtībām, kuras iegūtas veiktajos teorētiskajos aprēķinos.

2) *Dažādu teorētisko metožu vienlaicīga izmantošana.*

Mūsu UN tilpuma un ideālas (001) virsmas PW aprēķini, kā arī rezultāti skābekļa atomu adsorbīcijai uz šī substrāta tika salīdzināti ar atbilstošiem LCAO rezultātiem, kas aprēķināti sadarbībā ar prof. R. Evarestova grupu (Sanktpēterburgas Valsts universitāte) [P1, P2]. Kvalitatīva saskaņa, kas iegūta, izmantojot divas dažādas pirmo principu metodes, ievērojami palielina iegūto rezultātu ticamību.

3) *Iekšējo konverģences kritēriju meklēšana.*

Piemēram, UN vakanču saturošo plātņu aprēķinos ir īpaši svarīgi kontrolēt kopīgo spinu. Vidējam magnētiskam momentam  $\mu_{av}$  uz U atoma relaksētajos aprēķinos jābūt lielākam par  $1 \mu_B$ , pretējā gadījumā mēs nevaram panākt defektu veidošanās enerģijas konverģenci atkarībā no UN plātnes biezuma [P4]. Šis efekts ir saistīts ar lokāla minimuma eksistēšanu apskatītajām plātņu konfigurācijām. Globāls enerģijas minimums atbilst spina konfigurācijai ar  $\mu_{av} > 1$ , savukārt citas spina konfigurācijas neatbilst lokalizācijai globālajā enerģijas minimumā, kas, protams, padara tādus rezultātus par apšaubāmiem.

4) *Rezultātiem, kas iegūti vienai un tai pašai sistēmai, salīdzinājumu, variējot skaitļošanas parametrus.*

Piemēram, mēs salīdzinām vakances veidošanās enerģijas vienam defekta periodiskumam ( $2 \times 2$  vai  $3 \times 3$ ) pie atšķirīgiem plātnes biežumiem (dažāds atomāro slāņu skaits); mēs arī meklējam kritērijus apgriezuma (*cut-off*) enerģijas konverģencei (sīkāk sk. 3. nodaļu) [P4].



### 1.3. Zinātniskā novitāte

Urāna savienojumu teorētiskie pētījumi ir saistīti ar zināmām grūtībām, jo elektronu kustībai jāievēro relativitātes efekti. Turklāt UN sistēmai ir jaukta metāliski kovalenta ķīmiskā saite: vieglo aktinīdu fizikālās un ķīmiskās īpašības nosaka daļēji lokalizētie  $5f$  elektroni, kas rada laikietilpīgus aprēķinus. Šajā pētījumā mēs pirmo reizi prezentējam UN virsmas DFT aprēķinus un piedāvājam UN virsmas iespējamo oksidācijas mehānismu. Šie rezultāti pārliecinoši demonstrē kvantu ķīmijas metodes lietošanas iespējas aktinīdu un to virsmas modelēšanā. Iegūtos rezultātus var izmantot urāna nitrīdu citu teorētisko aprēķinu, kā arī saistīto aktinīdu savienojumu (piemēram, urāna monokarbīds UC) aprēķinu pārbaudei. Turklāt DOS analīzes rezultātus, kas prezentēti šajā darbā, var izmantot eksperimentālo ultravioleto fotoelektronu spektru (UPS) kvalitatīvai interpretācijai urāna oksinitrīdiem, kas tiks sintezēti nākotnē.

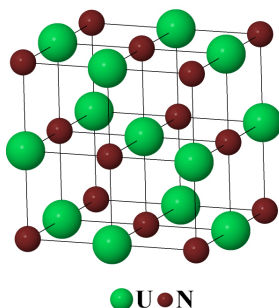
## 2. Literatūras apraksts

### 2.1. UN īpašību eksperimentālie pētījumi

Urāna mononitrīds ir savienojums ar metālisku spīdumu un zemu elektrisko pretestību ( $1.6 \cdot 10^{-4}$  cm) [5], kas kristalizējas *fcc* fāzē (tilpuma grupa  $Fm\bar{3}m$ , 2.1. att.) plašā temperatūru diapazonā. UN režģa konstante ir atkarīga no oglekļa piemaisījumiem [1], bet to neiespaido nelieli skābekļa piemaisījumi [6]. UN augstā kušanas temperatūra ( $\sim 2780 \pm 25$  K) [1], augsts šķeļamo atomu blīvums ( $14.32$  g/cm<sup>3</sup> pret  $10.96$  g/cm<sup>3</sup> UO<sub>2</sub> savienojumā [7]) un augsta siltumvadītspēja ( $13$  W/mK) [8] padara urāna mononitrīdu par perspektīvu materiālu atomkodolu reaktoriem [1].

Līdz šim UN ražošanai tika izmantotas dažādas metodes. Urāna nitrīdu paraugi tika ražoti, sākot ar 19. gadsimtu, apdedzinot UCl<sub>4</sub> sāli NH<sub>3</sub> atmosfērā vai urāna bikarbīdu (UC<sub>2</sub>) slāpekļa atmosfērā  $1100$  °C [1]. Visizplatītākās mūsdienu UN ražošanas metodes ir

- urāna nitrēšana N<sub>2</sub> vai NH<sub>3</sub> atmosfērā  $\sim 800$ – $900$  °C. Bieži U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> tiek izmantots kā starpprodukts, kas pēc tam tiek sadalīts, lai iegūtu UN pulveri ar zemu skābekļa piemaisījumu koncentrāciju [1];
- oglekļtermiskā reducēšana (*Carbothermic reduction*). UN veidošana karbotermiskā vai nitrifikācijas procesā ir iespējama, izmantojot UO<sub>2</sub> + C presēto maisījumu, kam seko reakcija  $UO_2 + 2C + 1/2N_2 \rightarrow UN + 2CO$ , kas tiek uzturēta  $1700$  °C temperatūrā N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> vai NH<sub>3</sub> atmosfērā. Tomēr šie produkti satur lielu O<sub>2</sub> piemaisījumu daudzumu, parasti 0.1 svara procentu [1, 9];
- nitrēšana, kausējot urānu N<sub>2</sub> gāzes atmosfērā ar galvaniskā loka palīdzību pie 3–5 bar spiediena. Ja tiek izmantoti volframa elektrodi, tad iegūtā UN materiāla piesārņojums ar W piemaisījumiem ir neizbēgams. Tāpēc tiek lietoti U elektrodi pie augstāka N<sub>2</sub> spiediena (20 bar) [1]. Reakcijas produkti, savukārt, joprojām ir nevienbāīgi;



2.1. attēls. Urāna mononitrīda *fcc* struktūra

- hidrēšana (*Hydride route*). Šīs metodes rezultātā veidojas labas kvalitātes pulveris ar daļiņu izmēru  $\sim 1$  μm. Šajā metodē UH<sub>3</sub> izveidojas, reaģējot U un H<sub>2</sub>  $200$ – $300$  °C

temperatūrā. Pēc tam tas tiek sadalīts ( $\text{UH}_3 \rightarrow \text{U} + 3/2\text{H}_2$ ), iegūstot U pulveri inertās gāzes atmosfērā vai vakuumā 400–600 °C temperatūrā. Tālāk, lai iegūtu  $\text{UN}_{1+x}$ , izraisa urāna pulvera reakciju ar  $\text{N}_2$  800 °C. No  $\text{UN}_{1+x}$  var saražot UN, kā tika aprakstīts iepriekš, sildot to vakuumā 1100–1300 °C temperatūrā. Var arī izmantot tiešo reakciju starp  $\text{UH}_3$  un  $\text{N}_2$  [1];

- alternatīvie UN izgatavošanas procesi, kas uzsākti no  $\text{UF}_4$  vai  $\text{UCl}_4$  halkogenīdiem, ir mazāk svarīgi rūpnieciskajā ražošanā [1]. Jāatzīmē, ka zinātniskajos pētījumos tiek plaši izmantotas arī alternatīvās metodes. Piemēram, UN virsmu var ražot, bombardējot U metāla virsmu ar slāpekļa atomiem [10].

Aizraujošās un bieži miklainās UN magnētiskās un elektroniskās īpašības rada U(5f) elektroni, kam piemīt pārejas īpašības starp izteikti lokalizētiem lantanoīdu 4f elektroniem un stipri delokalizētiem pārejas metālu *d* valences elektroniem [11]. Tiklīdz siltumietilpības mērījumos tiek konstatēts, ka temperatūrās, kas ir zemākas par Nīla (*Neel*) temperatūru ( $T_N \sim 53$  K), UN nonāk antiferromagnētiskajā stāvoklī [1]. Urāna nitrīda magnētiskās struktūras noskaidrošana veikta 60. gados, izmantojot neitronu difrakcijas metodes. Tika atrasts, ka urāna nitrīdam piemīt tā sauktā pirmā tipa magnētiskās struktūras sakārtošanās, kurā feromagnētiskie slāņi, kas ir paralēlas (001) plaknei, ir antiferromagnētiski savienoti [5]. Magnētiskā momenta vērtība, kas zemā temperatūrā vienāda ar  $0.75 \mu_B$ , ir pārsteidzoši maza (zemākā starp visiem urāna monopniktīdiem UX, kur X = P, As, Sb) [5]. Šeit nepieciešama rūpīga analīze, izmantojot DFT aprēķinus, un rezultātu salīdzināšana ar attiecīgajiem eksperimentālajiem datiem.

Fotoelektronu spektroskopija arī apliecina UN sarežģītību. Tika novērots ļoti augsts elektronisko stāvokļu blīvums Fermī līmeņa tuvumā, kas pierāda, ka U(5f) elektroni stipri hibridizējas, piedaloties saites veidošanā ar U(6d) elektroniem. U(5f) vadāmības stāvokļu apdzīvotība ir  $2.2 \pm 0.5 e$ , no kuriem  $\sim 1.8 e$  lokalizējas Fermī līmeņa tuvumā [11]. Ņemot vērā augstas izšķirtspējas leņķa fotoemisijas spektru otros atvasinājumus, referencē [12] tika konstruēta UN zonu struktūra pie 25 K. Stipri izkļiedēta josla, centrēta ap  $\Gamma(X)$  punktu, tika novērota Fermī līmeņa tuvumā, kura apakšējā mala atrodas aptuveni pie 2 eV. Pirmie Kerra (*Kerr*) magnetooptiskie UN mērījumi arī norāda uz šauras U(5f) joslas veidošanos Fermī līmeņa tuvumā, kā arī uz U(5f) stāvokļu hibridizācijas palielināšanos ar U(6d) un N(2p) stāvokļiem salīdzinājumā ar līdzīgiem datiem par smagākajiem urāna monopniktīdiem [13]. No otras puses, urāna nitrīdam ir vismazākais U-U attālums starp visiem UX savienojumiem (X = N, P, As, Sb, S, Se un Te), kas ir vienāds ar  $3.46 \text{ \AA}$  un ir tuvs kritiskajai  $3.4 \text{ \AA}$  vērtībai, kura pēc Hilla diagrammām (*Hill diagrams*) atdala nemagnētiskos savienojumus no magnētiskiem, līdz ar to ir gaidāma U(5f) stāvokļu delokalizācija [14].

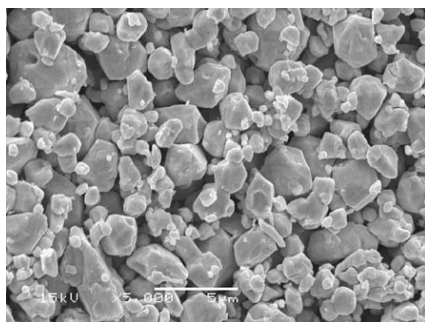
Informācijas iegūšana par slāpekļa atomu vai vakanču difūziju urāna nitrīdā ir netriviāla problēma. Diemžēl radioaktīvie slāpekļa izotopi, kuri piemēroti difūzijas mērījumiem, dabā neeksistē. Tāpēc, lai novērtētu slāpekļa difūzijas koeficientu, ir vajadzīgi masu spektrometrijas mērījumi ar  $^{15}\text{N}$  atomiem vai arī kodolreakcija, inducēta UN paraugā pēc atkvēlināšanas [1]. No otras puses, termiski radītos un radiācijas izraisītos punktu defektus var pētīt, mērot fizikālos lielumus, kuri ir jutīgi attiecībā pret defektu klātbūtni. Piemēram, aktinīdu savienojumos šim nolūkam var izmantot elektrisko pretestību *p*: konstatētas ļoti lielas *p* izmaiņas atkarībā no vakanču koncentrācijas (piemēram,  $12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  1% C vakancēm UC savienojumā) [1]. Defektu migrācijas enerģiju

var arī noteikt, pētot šo defektu reģenerāciju izohronālās apdedzināšanas laikā vai lietojot „slīpuma izmaiņas metodi” izotermiskā apdedzināšanā ar strauju temperatūras paaugstināšanu. Diemžēl šīs metodes neļauj identificēt ne defekta veidu, ne arī difūzijas procesā iesaistītos atomus (piemēram, C, O un N) atšķirībā no difūzijas pētījumiem ar radioaktīvo marķieri [1].

## 2.2. Urāna nitrīda mijiedarbība ar skābekli

Urāna mononitrīda oksidācija skābekļa atmosfērā pirmo reizi sistemātiski tika pētīta referencē [15]. Eksperimentiem tika izmantoti divi galvenie UN paraugu veidi: pulverveidīgs UN un gludi pulēti UN gabaliņi. Pēc UN pulveru parauga svara izmaiņas oksidācijas procesā paaugstinātās temperatūrās tika konstatēta stipras eksotermiskas reakcijas sākšanās 250 °C temperatūrā, kuru raksturo strauja skābekļa adsorbīcija. Parauga svars palielinājās par 11.5%. Rentgenstaru difrakcijas diagrammā starpproduktiem, veidotiem 250–260 °C, parādās gan vājās difrakcijas līnijas, kas atbilst UN, gan ļoti izteikti līniju paplašinājumi, kas atbilst  $\text{UO}_2$  savienojumam. Gludi pulēti UN gabaliņi tika izmantoti, lai pētītu UN oksidēšanās kinētiku. Mērījumi parādīja, ka reakcijas ātrums ir proporcionāls virsmai, kura ir pārklāta ar oksīdu, vai oksidētajam tilpumam. Gan kinētiskie pētījumi, gan rentgenstaru difrakcijas dati norāda uz to, ka UN izotermiskā oksidācija sākas ar  $\text{UO}_2(\text{N})$  oksīda veidošanos uz parauga virsmas ar vienlaicīgu  $\text{N}_2$  gāzes atbrīvošanu, kā arī ar  $\text{U}_2\text{N}_3(\text{O})$  savienojuma veidošanos, atbrīvotajam slāpeklim reaģējot ar UN.

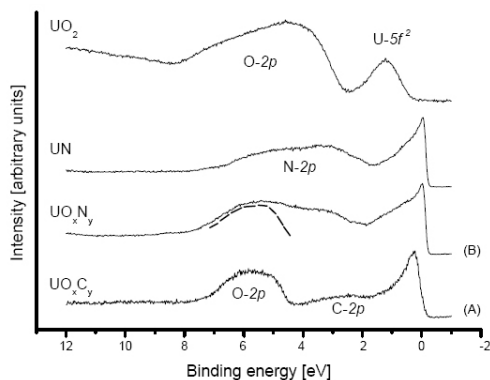
Darbā [16] tiek izpētītas tādas īpašības kā ķīmiskais un fāžu sastāvs, režģa parametri, saķepamība, graudu augšana un siltumvadītspēja paraugos, izmantojot ķīmisko, rentgenstaru un keramogrāfisko analīzi urāna nitrīda karbotermiski iegūtām pulvera granulām, kas satur noteiktu skābekļa daudzumu ( $\sim 0.3$ ,  $\sim 0.6$  un  $\sim 1.0\%$  no masas). Ir nepieciešams arī pieminēt, ka oksidācijas dēļ UN paraugu vadītspēja pakāpeniski samazinās [16]. Galvenie rezultāti rāda, ka vidējais UN graudu izmērs matricas fāzē samazinās, palielinoties skābekļa saturam. Turklāt siltuma vadītspēja granulām, kas satur skābekli apmēram 1% no masas, ir zemāka nekā parastajām nitrīda granulām, kas satur 1000–2000 skābekļa ppm, attiecīgi par 9–10% pie 1000 un 12–13% pie 1500 K.



2.2. attēls. UN parauga SEM attēls [9]

Darbā [9] tiešā  $UF_4$  amonolīze (*ammonolysis*) tika izmantota, lai sintezētu  $UN_2$  paraugu, kas tika uzkarstēts inertā atmosfērā līdz  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai 30 minūšu laikā, rezultātā sintezējot UN pulvera paraugus ar  $UO_2$  ieslēgumiem, vienādiem ar 5.0% no masas. Rentgenstaru difrakcijas (XRD) un skenēšanas elektroniskās mikroskopijas (SEM) metodes tika izmantotas šo paraugu morfoloģijas analīzei. SEM attēli liecina par to, ka UN paraugs satur galvenokārt neregulārus graudus ar nepilnīgi kristalizētām skaldnēm (2.2. att.). Novērotais raksturīgais daļiņu izmērs svārstās no 0.1 līdz 6 mm. Izmērītais UN virsmas laukums ir vienāds ar  $0.23\text{ m}^2/\text{g}$ . Elektronu kūļu mikroraudzes (*electron microprobes*) un rentgenstaru difrakcijas metožu analīze parādīja, ka skābekļa piemaisījumu daudzums UN paraugos ir ļoti liels un sastāv no primārās UN fāzes un sekundārās  $UO_2$  piemaisījumu fāzes. Tas ļauj secināt, ka oksīda piemaisījumi, iespējams, veidojas, pateicoties difūzijas procesam no ķīmiskās apkārtējās vides, un tādējādi tie sakrājas uz daļiņu virsmām. Atrodoties gaisā, skābekļa piemaisījumu koncentrācija pieaug: UN paraugs, kas ir bijis kontaktā ar gaisu 3 mēnešus, uzrāda oksīda piesārņojuma palielināšanos. Kvantitatīvā analīze, kas tika veikta, analizējot XRD ainas, parādīja, ka  $UO_2$  koncentrācija ir pieaugusi šajā laika posmā no 5.0 līdz 14.8% no masas [9].

Plāno  $UO_2$ , UN,  $UO_xN_y$  un  $UO_xC_y$  kārtiņu UPS mērījumi, izmantojot He-II 40.81 eV ierosināto starojumu, kuru rada UV cēlgāzu izlādes avots, tika aprakstīti [17, 18]. Šīs kārtiņas tika sagatavotas ar līdzstrāvas uzputināšanas metodi Ar atmosfērā. 2.3. attēlā redzams, ka  $U(5f)$  stāvokļi veido piķi Fermi līmeņa tuvumā (0 eV), kas apstiprina šo stāvokļu pietiekami stipro delokalizācijas raksturu.  $UO_xN_y$  valences zonas spektrs liecina par plašas joslas veidošanos, kuru var interpretēt kā šauru  $O(2p)$  un  $N(2p)$  joslu superpozīciju. UN paraugam saites enerģijas maksimums pie 6 eV veidojas, pateicoties  $O(2p)$  stāvokļu ieguldījumiem, bet mazākais maksimums pie 3 eV sakrīt ar  $N(2p)$  stāvokļu ieguldījumu.



2.3. attēls. He-II valences zonas spektri  $UO_xC_y$ ,  $UO_xN_y$ , UN un  $UO_2$ , sk. referenci [18]

Darbā [19] tika izmantotas XPS un XRD metodes, kā arī amonjaka koncentrācijas mērījumi ūdens fāzē pēc katra eksperimenta beigām, lai izpētītu UN koroziju ūdenī.  $UO_2$  plēves veidošanās virsmas reakcijā ar ūdeni tika konstatēta, izmantojot svaigi pulētas

UN tabletes virsmas XPS. Augstā UN korozija ūdenī (928 °C) parādīja, ka UN ir nestabils karstā ūdens vidē. Korozijas ātrums UN ir daudz zemāks nekā metāliskajam urānam, bet augstāks nekā urāna silicīdam.

Biezuma, sastāva, koncentrācijas profila atkarības no dziļuma un jonu starojuma radītie efekti uz urāna nitrīda plānām kārtiņām, kuras uzklātas uz kvarca pamatnēm, tika pētīti [8], izmantojot Rezenforda apgrieztās izkliedes spektroskopiju (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) ar 2 MeV He<sup>+</sup> joniem. Uzputināšana –200 °C nodrošina biezas stehiometriskas UN kārtiņas veidošanos. Tika konstatēts, ka šī kārtiņa bija stabila gaisa klātbūtnē. Virsmas oksidācija pastiprinās, kā arī oksidētie virsmas slāņi pakāpeniski kļūst biežāki kārtiņām, kas ir apputinātas augstākās temperatūrās (+25 °C un +300 °C). Tika novērota liela jonu apstarošanas ietekme uz kārtiņu struktūru un sastāvu. Šis pētījums parādīja, ka iespējams ražot stehiometrisko UN plāno kārtiņu ar nepieciešamo urāna saturu, kas vienāds ar 50%, kā arī iegūt nepieciešamo slāņa biezumu, izmantojot kārtiņas apstarošanu ar joniem.

Rezumējot iepriekš teikto, eksperimentālie pētījumi skaidri parādīja, ka skābeklis, kontaktējot ar urāna mononitrīda virsmu, var izraisīt oksīda savienojumu veidošanos, kas pēc sākotnējās stadijas var veidot virsmas slāni, kurš līdzīgs UO<sub>x</sub>N oksinitrīdam [14].

### 2.3. Iepriekšējie UN un citu saistīto aktinīdu savienojumu teorētiskie aprēķini

Tā kā pēdējā laikā ir palielinājusies interese par brīderu reaktoriem un urāna, plutonija un mazāk sastopamo aktinīdu pārvēršanu, mūsdienās ir pievērsta liela uzmanība aktinīdu nitrīdu savienojumu aprēķiniem no pirmajiem principiem, kā arī citiem teorētiskiem aprēķiniem. Tomēr iepriekšējie teorētiskie pētījumi tika veikti galvenokārt par UN tilpumu. Sākot ar 80. gadiem [21–23], aprēķiniem no pirmajiem principiem tika izmantotas galvenokārt DFT aprēķinu metodes.

Pirmajos relatīvistiskajos UN tilpuma aprēķinos tika lietota pilna potenciāla Korringa–Kona–Rostokera (KKR) Grīna funkcijas metode [21] vai lineāro „muffin-tin” orbitāļu metode (LMTO) [22, 23] un galvenā uzmanība tika pievērsta atomārai un elektroniskai struktūrai. Aprēķinātie režģa parametri tika atrasti 3% robežās no eksperimentālām vērtībām, savukārt aprēķinātais elastības modulis slīktāk sakrita ar eksperimentālajiem datiem: bija par 23% lielāks [22] vai atradās 10% robežās [23]. DOS analīze parādīja, ka UN nav spraugas starp valences un vadīšanas zonām. ~ 5–6 eV plata valences zona parādās ~ 2 eV zem Fermi līmeņa. Galvenais maksimums atrodas 1 eV zem Fermi līmeņa [23].

Nesen tika veikti daudzi UN tilpuma DFT aprēķini no pirmajiem principiem. Dažu aktinīdu nitrīdu (AcN, ThN, PaN, UN, NpN, PuN, AmN) pilnelektronu LAPW aprēķini tika veikti, izmantojot PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) apmaiņas-korelācijas funkcionāli (ar spin-orbitālās mijiedarbības iekļaušanu vai bez tās iekļaušanas), tas realizēts *WIEN-2k* programmu pakā [20]. Tika novērtētas veidošanās entalpijas, kuru galvenais ieguldījums ir pamatstāvokļa kohēzijas enerģija. Tika konstatēts, ka iegūtās veidošanās entalpijas teicami saskaņojas ar eksperimentālajiem datiem (UN gadījumā labāka korelācija tika panākta ar kalorimetrisko mērījumu rezultātiem: teorētiskā vērtība, vienāda

ar  $-291.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pret eksperimentālo vērtību, vienādu ar  $-290.5 \pm 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [24]). Atsevišķām neatbilstībām ar eksperimentālajiem datiem, kas ir novērotas PuN un ThN, joņojām ir nepieciešama precizēšana.

Referencē [25] GGA tuvinājums tika izmantots tā paša LAPW formālisma ietvaros, lai izpētītu aktinīdu savienojumu strukturālās, elektroniskās un magnētiskās īpašības. Novērotai ķīmiskai saitei starp aktinīdu un slāpekli ir ievērojams jonisks raksturs. Tika konstatēts, ka aprēķinātā kohēzijas enerģija ir tuva eksperimentālām vērtībām (attiecīgi  $14.3 \text{ eV}$  pret  $13.6 \text{ eV}$ ). Lai gan režģa konstantes tika aprēķinātas labā saskaņā ar eksperimentu ( $\sim 0.4\%$  robežās), UN, AmN, PuN un NpN aprēķini norāda uz šo savienojumu feromagnētisko stāvokli (FM), kas ir pretrunā ar eksperimenta rezultātiem (AFM struktūra eksperimentāli novērota zemās temperatūrās). Aprēķinātais spina blīvums UN FM stāvokļiem ir vienāds ar  $0.96 \mu_B$ . No otras puses, NpN aprēķinātā feromagnētiskā struktūra un nemagnētiskā ThN struktūra labi sakrīt ar attiecīgajiem eksperimentālajiem mērījumiem.

Referencē [26] pilno elektronu relativitātes spin-polarizētie DFT aprēķini tika veikti, lai novērtētu kopējo enerģiju, optimizēto ģeometriju, kā arī elektroniskās un termodinamiskās īpašības ideālam stehiometriskajam UN un UN<sub>2</sub> tilpumam. Šim nolūkam tika lietots GGA PW91 apmaiņas-korelācijas funkcionālis un atomiem, smagākiem par ūdeņradi, pievienots skaitliskais dubult-ξ bāzes komplekts ar *d*-tipa polarizācijas funkcijām. Struktūras īpašības, kas nesen tika novērtētas, izmantojot EXAFS un XRD metodes, tika sekmīgi reproducētas teorētiskajos aprēķinos ( $0.03 \text{ \AA}$  kļūdas robežās). Aprēķinātais DOS parādīja *U(6d)*, *U(5f)* un *N(2p)* stāvokļu hibridizāciju, kā arī *U(5f)* stāvokļu dominēšanu vadīšanas zonā. Šī raksta novitāte ietver sevī fononu frekvences un siltuma jaudas aprēķinus. Šī raksta autori uzskata, ka migrējošie *U(5f)* stāvokļi stipri ietekmē UN termodinamiskās īpašības.

Režģa parametri, elektroniskā struktūra, kā arī termodinamiskās UN īpašības, izmantojot LDA+*U* un GGA+*U* pusempīrisko shēmu ar iekļauto Habarda potenciālu *U*, tika prezentēti referencē [27]. Pilnās enerģijas atkarība no *U*-parametra UN FM un AFM stāvoklī, iegūta attiecīgajos aprēķinos, liecina par to, ka FM stāvoklis ir izdevīgs *U*-parametru diapazonam starp 0 un 2 eV, bet AFM stāvoklis varētu būt izdevīgs *U*-parametriem, lielākiem par 2 eV. Lai gan AFM stāvoklis UN tilpumam ir reproducēts, pamatstāvokli grūti iegūt, lietojot DFT+*U* metodi [28]. Tas var radīt nopietnas kļūdas, aprēķinot defektu veidošanās enerģijas [29, 30]. Mēs nelietojam šo metodi sakarā ar UN virsmas FM raksturu [31], kuru reproducē parastie DFT funkcionāļi.

PW pieeja tika izmantota UN atomāras struktūras aprēķiniem, sākot no [32]. Šajā pētījumā ultramikstais (US) pseidopotenciāls un PBE apmaiņas-korelācijas funkcionālis tika izmantots, reproducējot eksperimentālās UN un U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> režģa konstantes ar 3% kļūdu, bet atomu koordinātas ar 5% kļūdu.

Daudz detalizētākos UN tilpuma PW aprēķinos VASP un CASTEP datoru kodi tika lietoti, izmantojot Perdew-Wang (PW91) nelokālo GGA apmaiņas-korelācijas funkcionāli, kombinētu attiecīgi ar US vai PAW pseidopotenciāliem [33, 34]. Abas aprēķinu sērijas liecina par UN ķīmiskās saites jaukto metāliski kovalento būtību, kvalitatīvi reproducējot režģa konstantes, elastības moduli un kohēzijas enerģiju.

PW pieeja, kombinēta ar superšūnas modeli, tika izmantota UN defektu saturoša kristāla ar atsevišķiem punktu defektiem aprēķiniem, kā arī Frenkeļa un Šotki defektu pāriem. Referencē [34] tika parādīts, ka N vakancēm praktiski nav ietekmes uz UN režģa konstanti pat pie koncentrācijām, kas pārsniedz 25%. Ir iegūtas U un N vakances veidošanās enerģijas UN tilpumā, kas vienādas ar 9.1–9.7 eV N vakancei un 9.4–10.3 U vakancei. Aprēķinātā aktivācijas enerģija starpmezglu N atomu migrācijai gar (001) asi tika novērtēta kā samērā zema, 2.73 eV [33]. Šis fakts apstiprina hipotēzi, ka starpmezglu migrācija ir dominējošais N difūzijas mehānisms UN degvielā [1]. Atsevišķi no tukšo vakanču uzvedības tika apskatīta arī O atoma iekļaušana vakancēs UN tilpumā [35]. Tika konstatēts, ka iekļaušana N vakancēs ir enerģētiski labvēlīgāka salīdzinājumā ar iekļaušanu starpmezgla pozīcijā. Tomēr aprēķinātās šķiduma enerģijas parādīja pretēju efektu. Aprēķinātā migrācijas enerģija starpmezglu O atomiem ir ļoti līdzīga (2.84 eV). Šis fakts apstiprina to, ka O atomus var viegli aizstāt ar N atomiem UN struktūrā.

Nesenie UN tilpuma LCAO aprēķini tika veikti [36, 37], izmantojot GAUSSIAN-03 datora kodu kopā ar PW91 apmaiņas–korelācijas funkcionāli. Kohēzijas enerģijas vērtības, kas aprēķinātas, lietojot relativistiskos efektīvās serdes RECP78 un RECP60 potenciālus, ievērojami atšķiras (attiecīgi 9.86 eV un 12.8 eV), tādējādi norādot uz U ārējo čaulu variāciju nozīmi. Grupu teorētiskā analīze, veikta UN joslu struktūras interpretācijai, parādīja, ka vadišanas zonas apakšā un valences zonas virsotnē veidojas U(5f) stāvokļi, kuri nosaka UN metālisko raksturu [36, 37], atšķirībā no  $\text{UO}_2$ , kas ir pusvadītājs [38].  $\pm$  (1.5–2.0) e Mullikena efektīvais atomārais lādiņš, kas aprēķināts, izmantojot GAUSSIAN-03 kodu, apstiprina UN ķīmiskās saites jaukto raksturu un labi saskaņojas ar Badera topoloģisko analīzi, kas dod PW aprēķiniem  $\pm$  1.6 e lādiņu vērtības [34].

Pēdējos gados publicēti arī daudzi pētījumi par līdzīgiem aktinīdu savienojumiem. Referencē [29] skābekļa vakanču veidošanās enerģijas  $\text{UO}_2$  savienojumā tika aprēķinātas, izmantojot Dudareva DFT+U pieeju [39]. Atrastas skābekļa vakances veidošanās enerģijas  $\text{UO}_2$  tilpumā, kas ir vienādas ar 3.5–5.67 eV. Referencē [40] O un U vakanču veidošanās enerģijas tika aprēķinātas, izmantojot GGA tuvinājumu. Šie aprēķini parādīja nelielu atšķirību starp FM un AFM stāvokli (4.0 eV U vakances veidošanai FM stāvoklim salīdzinājumā ar 4.4 eV AFM stāvokli, kā arī 6.1 eV O vakancei abos gadījumos). Referencē [41] punktu defekti urāna monokarbīda tilpumā tika pētīti, kombinējot PAW metodi ar PBE funkcionāli. Tika konstatēts, ka urāna vakances veidošanās enerģija ir vienāda ar 4.54–4.55 eV, bet analogiskas oglekļa vakances veidošanās enerģija ir vienāda ar 0.8–0.83 eV. NpN mehāniskās īpašības tika pētītas, izmantojot to pašu GGA PBE funkcionāli [42]. Aprēķinātais NpN elastības modulis mainās intervāla robežās no 147 līdz 227 GPa atkarībā no magnētiskā stāvokļa (AFM, FM vai nemagnētiskais).

Pirmā elektroniskās struktūras modelēšana aktinīdu virsmām un to reakciju spējai attiecībā uz molekulāro un atomāro skābekli tika paveikta tikai nesen. Tomēr tas nav pārsteigums, jo aktinīdu virsmu nevar viegli aprēķināt, izmantojot DFT metodes, sakarā ar lielo elektronu skaitu elementāršūnā. Tomēr dažī  $\alpha$ -U,  $\delta$ -Pu un  $\text{UO}_2$  virsmu modelēšanas rezultāti ir pieejami zinātniskajā literatūrā. Piemēram, referencē [43] Teilors parādīja, ka PAW metode [44], kas tika lietota arī mūsu pētījumā, ir piemērota (001) virsmas  $\alpha$ -U ticamiem aprēķiniem.



Tans (*Tan*) un citi ieguva  $\text{UO}_2$  virsmas enerģiju, izmantojot atomu mēroga datoru simulācijas ar starpatomu potenciāliem, kas sistemātiski klasificē 153 unikālas virsmas plaknes konfigurācijas, kuras var uzģenerēt  $2 \times 2$  superšūnai [45]. Aprēķinātā virsmas enerģija mainās no 2.28 līdz 3.12 eV  $\text{UO}_2$  (001) virsmai un no 1.27 līdz 1.54 eV  $\text{UO}_2$  (111) virsmai. PW91 funkcionālis tika izmantots  $\text{UO}_2$  (111), (110) un (100) virsmas modelēšanai [46]. Aprēķini parādīja, ka (111) virsmai ir vismazākā virsmas enerģija (0.461 J/m<sup>2</sup>), tai seko (110) virsma (0.846 J/m<sup>2</sup>) un (100) virsma (1.194 J/m<sup>2</sup>).

Aprēķini, kurus veica Ata-Finns un Rejs (*Atta-Fynn and Ray*) [47, 48], arī apstiprina DFT metodes efektivitāti O, C un N jonu hemisorbcijas modelēšanai virs  $\delta$ -Pu(111) virsmas. Aprēķini tika veikti, izmantojot GGA PBE apmaiņas–korelācijas funkcionāli. Tika apskatīts 50% virsmas pārklājums ar adatomiem. Aprēķini tika veikti divos līmeņos: bez spin-orbitālās mijiedarbības un ar spin-orbitālo mijiedarbību. Spin-orbitālas mijiedarbības iekļaušana pazemina hemisorbcijas enerģiju par 0.05–0.27 eV, bet, no otras puses, tai ir nenožīmīga ietekme uz hemisorbcijas ģeometriju. Katra atoma efektīvo lādiņu analīze norāda uz to, ka hemisorbcija galvenokārt notiek virsmas slānī. Pu-adatomu hibridizācijā dominē Pu(6*d*) un adatoms 2*p* stāvoklis ar ievērojamu samazinājumu pirmajam piķim projicētajos Pu(5*f*) stāvokļos, norādot uz dažu Pu(5*f*) elektronu delokalizāciju.

Jebkurā gadījumā šobrīd literatūrā nav publicēti citi UN virsmas aprēķini, izņemot pašreizējos pētījumus, kas tika veikti šajā promocijas darbā [P1–P5].

### 3. Teorētiskie pamati

UN modelēšanā mēs izmantojam VASP-4 datoru kodu, komplekso komerciālo datoru pakotni, kas lieto blīvuma funkcionāla teoriju (DFT) un iekļauj sevī Kona–Šema (*Kohn-Sham*) vienādojumu iteratīvu risināšanu, balstītu uz atlikuma mazināšanas (*residuum-minimization*) un optimizētu lādiņu blīvumu sajaukšanas procedūru [49]. Šī pakete ir uzbuvēta, izmantojot plakano viļņu bāzes funkcijas, kombinētas ar US vai PAW pseidopotenciāliem. VASP paketes izstrāde tika sākta 90. gadu sākumā.

#### 3.1. Blīvuma funkcionāla metodes (DFT) pamati

Par DFT blīvuma teorijas atskaites punktu kļuva Hohenberga–Kona (*Hohenberg-Kohn*) teorēma, kura apgalvo, ka daudzelektronu sistēmas pamatstāvokli var viennozīmīgi aprakstīt ar elektronu blīvuma  $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}, \vec{r}')$  palīdzību. Sistēmas pilno enerģiju var pierakstīt šādi:

$$E(\rho(\vec{r})) = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (3.1.1.)$$

kur labās daļas pirmais loceklis apraksta ārējo potenciālu ietekmi, kas iedarbojas uz sistēmu, piemēram, elektronu pievilkšanās enerģiju pie atomu kodoliem, otrais – kinētisko enerģiju, trešais ir tā sauktais Hartrī (*Hartree*) loceklis, kurš apraksta starpelektronu kulona atgrūšanās, un pēdējais loceklis ir tā sauktais apmaiņas–korelācijas potenciāls, kurā iekļauj visus pārējos ieguldījumus, tajā skaitā daudzelektronu mijiedarbību.

Variējot pilnās enerģijas funkcionāli (*vienādojums 3.1.1.*), var iegūt Kona–Šema vienelektronu vienādojumus (līdzīgs Hartrī–Foka vienādojumiem):

$$(\hat{H} + \hat{J} - \hat{V}_{xc})\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \quad (3.1.2.)$$

kur loceklis  $\hat{V}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$  ir apmaiņas–korelācijas potenciāls [50].

Tā kā Hamiltona un Kulona operatori Kona–Šema vienādojumos  $\hat{H}$  un  $\hat{J}$  ir atkarīgi no blīvuma  $\rho(\vec{r})$ , vienādojumi jārisina pašsaskaņotā veidā [50].

Mūsdienu cietvielu DFT aprēķinos ir nepieciešams izdarīt dažas galvenās izvēles: (*i*) izvēlēties apmaiņas–korelācijas funkcionāli, (*ii*) izvēlēties bāzes funkcijas, lai izvirszītu Kona–Šema īpašfunkcijas (plakanie viļņi vai lokalizētās bāzes funkcijas), un izvēlēties, (*iii*) kā raksturot mijiedarbību starp jonu kodoliem un valences elektroniem (pilnā potenciāla pieeja vai pseidopotenciāla pieeja) [52].

#### 3.2. Apmaiņas–korelācijas funkcionāļi

Tā kā precīza apmaiņas–korelācijas funkcionāla forma nav zināma, milzīgs progress kvantu ķīmijas metodēs tika panākts, izveidojot piemērotus funkcionāļus. Dažādas sarežģītības funkcionāļi tika izveidoti DFT funkcionāļu hierarhijas ietvaros. Vienkāršākais tuvinājums ir lokālā blīvuma tuvinājums (*local density approximation*, LDA), kas balstās

uz precīzu viendabīgas elektronu gāzes apmaiņas enerģiju, kuru var iegūt, pielāgojot korelācijas enerģiju elektronu gāzei [50].

Šajā pētījumā mēs izmantojam vispārināto gradienta tuvinājumu (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), kas paredz, ka elektronu blīvums ir sadalīts nevienmērīgi: vislielākais blīvums ir lokalizēts atomu kodolu apkārtnē. Apmaiņas–korelācijas enerģiju var izvirzīt Teilora rindā pēc elektroniskā blīvuma pakāpēm. Ja aprobežojas ar pirmās kārtas locekļiem, tad rezultējošā izteiksme satur elektroniskā blīvuma gradientu  $\nabla\rho$  [50, 53].

Reālus funkcionālus parasti veido, izmantojot pielāgošanas parametrus, kas ļauj ar augstu precizitāti reproducēt dažādu materiālu klašu eksperimentālos datus. Ir ļoti svarīgi atrast tādu funkcionāla veidu, kuru var lietot daudzu sistēmu aprakstam bez papildu parametru ieviešanas aprēķinu laikā (tieši šajā ziņā šādus aprēķinus sauc par *ab initio* vai aprēķiniem no pirmajiem principiem). Šai pētījumā tika izmantots PW91 apmaiņas–korelācijas funkcionālis [54].

### 3.3. Pseudopotenciāli

Pseudopotenciālu formālismu plaši izmanto kvantu ķīmijas aprēķinos: elementu ķīmiskās īpašības galvenokārt nosaka valences elektroni, iekšējās čaulas ir ķīmiski inertas, savukārt pusaizpildītām vai pilnībā aizpildītām čaulām piemīt sfēriskā simetrija (tā sauktā Unsoldā (*Unsold*) teorēma [55]). Tas ļauj mums aprakstīt atsevišķi tikai ārējo čaulu elektronus. Savukārt visi iekšējie elektroni var tikt aizstāti ar kopēju efektīvo pseudopotenciālu. Atkarībā no pseudopotenciālā iekļautā elektronu skaita tos var iedalīt lielā serdeņa (*Large Core*, LC) un mazā serdeņa (*Small Core*, SC) RECP pseudopotenciālos.

U atomam, piemēram, ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2 5f^6 6d^1$  elektroniskā struktūra. LC(U) potenciāls iekļauj sevī 78-elektronu serdes potenciālus ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ ) un 14 valences elektronus ( $6s^2 6p^6 7s^2 5f^6 6d^1$ ), bet SC(U) potenciāls ietver 60-elektronu serdes potenciālus ( $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{14}$ ) un 32 valences elektronus ( $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2 5f^6 6d^1$ ). Atšķirībā no LCAO RECP pseudopotenciāliem, izmantotajiem *CRYSTAL* aprēķinos, RECP pseudopotenciālus PW aprēķiniem nevar tieši reoptimizēt: jauna pseudopotenciāla uzbūve vai tās atkārtotā optimizācija ir ļoti sarežģīts uzdevums, kas var prasīt vairākus mēnešus vai gadus tā atrisināšanai [56]. Galvenais mērķis pašreizējai darbībai, aprakstītai šajās tēzēs, ir pienācīga RECP pseudopotenciāla izmantošana, lai iegūtu ticamus rezultātus, optimāli izvēloties potenciālus no standarta pseudopotenciālu bibliotēkas, kuru nodrošina *VASP* kods (atkarībā no serdeņa struktūras un starpības ar visu elektronu viļņu funkciju). Pseudopotenciāla izvēlei ir jābalstās uz saišu raksturu starp sistēmas joniem [49], ieskaitot testa aprēķinus.

Aprēķiniem, kuri tika veikti pašreizējā PhD pētījumā, mēs izmantojam RECP pseudopotenciālus ar 78 U iekšējiem elektroniem (ar  $6s^2 6p^6 6d^2 5f^2 7s^2$  valences čaulu), kā arī ar 2 serdeņa elektroniem gan N, gan O atomiem (attiecīgi ar  $2s^2 2p^3$  un  $2s^2 2p^4$  valences čaulu).

### 3.4. Plakano viļņu formālisms

Kona-Šema metode, kas izmanto plakano viļņu bāzes komplektu un pseidopotenciālu aproksimāciju, ir viena no spēcīgākām mūsdienu skaitļošanas materiālzinātnes metodēm. Plakano viļņu bāzes komplekta lietošanai ir vairākas priekšrocības [52]: (i) izmantojot ātro Furjē pārveidojumu, ir viegli pāriet no reālās telpas reprezentācijas (kur potenciālajai enerģijai  $V$  ir diagonāla reprezentācija) uz apgriezto telpu, kurā kinētiskā enerģija  $T$  ir diagonāla; (ii) bāzes komplekta konverģences kontrole ir gandrīz triviāla, ir pietiekami kontrolēt īpašvērtības un pilno enerģiju kā funkciju no apgriezuma enerģijas vai, citiem vārdiem, plakano viļņu visaugstāko kinētisko enerģiju izvēlētajā bāzes komplektā; (iii) Helmana-Feimana spēkus, kas iedarbojas uz atomiem, un spriedzi elementāršūnā var aprēķināt uzreiz, pamatojoties uz sagaidāmo hamiltoniāna vērtību attiecībā uz jonu koordinātēm; (iv) ir apietas superpozīcijas kļūdas, kuras rūpīgi jākontrolē aprēķinos, kas balstās uz lokālajiem bāzes funkciju komplektiem.

Par sākumpunktu Kona-Šema vienādojuma risināšanai ar PW bāzes komplektu parasti lieto Bloha (*Bloch*) teorēmu, kas apraksta elektrona (vai citas daļiņas) viļņu funkciju, novietotu periodiskajā potenciālā [57], vai, citiem vārdiem:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (3.4.1.)$$

Elementāršūnā viļņu funkcijas periodiskā daļā  $u_{nk}$  tiek ieviesta kā

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (3.4.2.)$$

kur  $u_{nk}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})$ . Tas nozīmē, ka visas šūnas periodiskās funkcijas var tikt pierakstītas kā plakano viļņu summa, pārejot uz apgrieztā režģa telpu un veicot Furjē transformāciju:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\mathbf{G} \text{ vektors tiek izvēlēts tā, lai } e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \text{ būtu ar reālās telpas režģa periodiskumu})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (N\Omega_0)^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (3.4.3.)$$

$$\text{kur } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{Furjē transformācija}).$$

Faktiski plakano viļņu skaits ir definēts kā funkcija no kinētiskās enerģijas apgriezuma enerģijas, tādējādi veidojot PW sfēru  $\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} < E_{cut}$  apgrieztajā telpā [57].

VASP programmā izmantotā PW formālisma attīstība noveda pie projektorā-paplašināto viļņu (PAW) metodes, kuru sākotnēji ieviesa Blohls (*Blöchl*) [44]. Galvenā PAW metodes ideja ir pārveidot fizikāli atbilstošās pilno elektronu (AE) Kona-Šema viļņu funkcijas  $\Psi_n$  Hilberta telpā uz jaunajām, aprēķiniem ērtajām pseidoviļņu mikstajām (*pseudo-wave soft PS*) variacionālajām funkcijām  $\tilde{\Psi}_n$  tā saucamā pseido-Hilbertā telpā [58]. PAW formālisma ietvaros AE viļņu funkcijas tiek iegūtas no PS viļņu funkcijām, izmantojot lineāru transformāciju [44]:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (3.4.4)$$

kur AE parciālie viļņi  $\varphi_i$  tiek iegūti references atomam, savukārt PS parciālie viļņi  $\tilde{\varphi}_i$  ir līdzvērtīgi AE parciāliem viļņiem ārpus serdeņa rādiusa  $r_c^l$  un atbilst nepārtrauktajiem  $\tilde{\varphi}_i$  serdeņa rādiusa iekšpusē (paplašināšanas reģions, līdzīgs linearizēto *muffin-tin* LMTO formālismam); indekss  $i$  šeit ir atomārās pozīcijas  $R_i$  saīsinājums, leņķiskā momenta skaitlis ir  $L = l, m$ , turklāt papildu indekss  $k$  attiecas uz vienelektronu references enerģiju  $\varepsilon_{kl}$ . Serdeņa rādiuss izvēlēts tā, lai atbilstu pusei no attāluma līdz tuvākajam kaimiņam [58]. Projektoru funkcijas  $\tilde{p}_i$  ir duālas attiecībā uz PS parciālajiem viļņiem:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (Eq. 3.4.5)$$

### 3.5. Aprēķinu parametri VASP-4 datoru programmā

Iepriekšējā apakšnodaļā mēs esam aprakstījuši vispārējos teorētiskos principus, kas ir iekļauti VASP datoru kodā. Šajā apakšnodaļā mēs īsi aprakstīsim galvenos ieejas parametrus mūsu aprēķiniem.

Ievaddati VASP aprēķinu veikšanai ietver šādus galvenos failus [49].

*I. POSCAR.* Šis fails apraksta atoma pozīcijas un ļauj nofiksēt atomu koordinātas, ja tas ir nepieciešams (šo opciju var izmantot, piemēram, lai aprēķinātu starpmezglu pozīcijas, kad ģeometrijas relaksācija noved sistēmu stabilā pamatkonfigurācijā). Visos plātnes aprēķinos mēs veicām daļēju vai pilnīgu struktūras optimizāciju superšūnas robežās ar fiksētiem lineāriem izmēriem, izmantojot pilnās enerģijas minimizācijas kritēriju. Atomu pozīcijas katrai aprēķinātai sistēmai ir noteiktas POSCAR failā saskaņā ar pētāmās struktūras kristalogrāfiskajām īpašībām.

*II. POTCAR.* Šis fails satur informāciju par tādām īpašībām kā dažādu atomu RECP pseidopotenciāli, atomu masas, enerģijas atomu konfigurācijas, kurām šie pseidopotenciāli tika izveidoti (sīkāka informāciju par pseidopotenciāliem dota 3.3. apakšnodaļā), utt.

Aprēķinu parametrus ir jādefinē divos failos.

*III. KPOINTS.* Šis fails nosaka  $k$ -punktu mezglus BZ. Šajā pētījumā mēs ģenerējam  $k$ -punktus, izmantojot Monkhorsta-Paka (*Monkhorsts-Pack*) tehniku [59], savukārt elektroniskā apdzīvotība tika noteikta, izmantojot Metfesseļa un Pakstona (*Methfessel and Paxton*) metodi [60], kas ieviesta VASP kodā.

Katru aprēķinu sērijai mēs esam atraduši optimālu  $k$ -punktu tīklu, kas nodrošina rezultātu konverģenci:  $8 \times 8 \times 8$  mezgli tilpuma aprēķiniem,  $8 \times 8 \times 1$  lielākajai daļai virsmu aprēķiniem (ideāla UN(001) virsma, vakances uz UN(001) virsmas, skābekļa adsorbpcija un migrāciju, kā arī skābekļa iekļaušana jau eksistējošā N vakancē), kā arī  $4 \times 4 \times 1$  mezgli molekulārā skābekļa mijiedarbības ar UN(001) virsmu aprēķiniem un visiem UN(110) virsmas aprēķiniem (ieskaitot atomāru adsorbpciju, vakances uz UN(110) virsmas un skābekļa iekļaušanu tajos).

*IV. INCAR.* Šis galvenais VASP ievades fails noteic, „ko darīt un kā to darīt”. Pilns atslēgvārdu saraksts ir aprakstīts VASP rokasgrāmatā [49]. Nākamajās rindkopās mēs aprakstīsim tikai tos parametrus, kuru variācijas ir īpaši svarīgas mūsu aprēķiniem.

*Iva. ISPIN.* Šī opcija definē spin-polarizētos aprēķinus. Attiecībā uz UN kā uz sistēmu ar magnētiskām īpašībām opcija „jā” tiek lietota vienmēr.

*Ivb. MAGMOM.* Šī opcija nosaka sākotnējo magnētisko momentu katram atomam (aprēķins sākas no noteiktajiem magnētiskajiem momentiem, taču tie tiek mainīti aprēķina laikā). Mēs esam izvēlējušies sākotnējo feromagnētisko stāvokli visiem UN aprēķiniem. Ja jāmeklē feromagnētisks risinājums, to parasti ir drošāk sākt no lielākiem lokālajiem magnētiskajiem momentiem. Tāpēc FM aprēķiniem ar spina relaksāciju mēs esam sākuši no vērtības  $2 \mu_B$  uz U atomiem. FM aprēķiniem bez spina relaksācijas mēs esam sākuši no magnētiskajiem momentiem  $1 \mu_B$  uz U atomiem.

*Ivc. NUPDOWN.* Šī atslēga nosaka spina momentu visai sistēmai, vienādu ar noteikto vērtību. Aprēķiniem bez spina relaksācijas tika izvēlēts magnētiskais moments  $1 \mu_B$  katram U atomam.

*Ivd. ENCUT.* Plakano viļņu atlasī nosaka apgriezuma enerģija  $E_{cut}$ . Tika konstatēts, ka optimālā apgriezuma enerģija ir vienāda ar 520 eV.

*Ive. ISMEAR.* Nosaka, kā katrai viļņa funkcijai tiek noteikta daļēja apdzīvotība. Mūsu aprēķiniem mēs izmantojam Gausa izsmērēšanu.

*Ivf. SIGMA.* Šī atslēga, kas raksturo brīvās un pilnās enerģijas starpību, jāizvēlas pēc iespējas lielāka. Tika atrasts, ka izsmērēšanas rādītājs 0.2 eV ir optimāls saprātīgai konverģencei un dod elektroniskās entropijas ieguldījumu ar 10 meV kārtu.

*Ivg. NELMDL.* Šī opcija definē soļu skaitu bez pašsaskaņošanas aprēķina sākumā: ja inicializē viļņu funkcijas gadījuma veidā, sākotnējās viļņu funkcijas ir tālu no sagaidāmā risinājuma. Šī lādiņu blīvuma atjaunošanas „kavēšanas” atslēgas ieslēgšana ir ļoti svarīga visos gadījumos, kad konverģence ir ļoti slikta [49]. UN aprēķiniem šī vērtība tika palielināta 3–5 reizes, salīdzinot ar noklusējuma izvēles vērtību (palielināta līdz 15–25 soļiem salīdzinājumā ar noklusējuma izvēles 5 soļiem).

*Ivh. ALGO.* Dažādi algoritmi tiek iekļauti VASP kodā. Piemēram, var lietot ātru, bet rupju RMM-DIIS algoritmu [49, 61] vai lēnu, bet precīzu Davidsona bloķēto algoritmu [49, 62]. Mūsu pieredze rāda, ka tikai Davidsona algoritma izmantošana ļauj iegūt ticamus rezultātus. Diemžēl datoru resursi vienmēr ir ierobežoti un dažu sistēmu aprēķini ir ļoti laikietilpīgi. Lai atrisinātu problēmu, ko rada īpaši smagi aprēķini, mēs sadalām šos aprēķinus divos posmos. Pirmajā posmā mēs izmantojam RMM-DIIS, lai iegūtu rupji relaksētu ģeometriju un aptuvenu elektronisko blīvumu. Otrajā posmā mēs sākam no ģeometrijas un elektroniskā blīvuma, kas ir iegūti pirmajā posmā, un izmantojam Davidsona algoritmu, lai iegūtu gala rezultātus. Šī pieeja ievērojami samazina skaitļošanas izmaksas daudzām sarežģītām sistēmām.

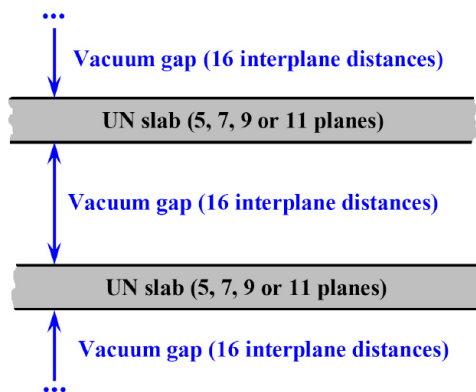
### 3.6. Aprēķinu parametri LCAO CRYSTAL-06 datoru programmā

LCAO aprēķini tika veikti ar CRYSTAL-06 datoru programmatūras palīdzību [63], kura lieto bāzes komplektiem Gausa tipa funkcijas, centrētas uz atomu kodoliem, lai izvīzītu atomu orbitāļu lineārā kombinācijā (LCAO), kopā ar nelokālu apmaiņas-

korelācijas funkcionāli PBE [64]. Skābekļa bāzes komplekts (BS) 8-411G(1d) tika paņemts no ref. [65]. N atomam tika izmantots pilno elektronu BS 6-311G(2d) [66]. Visbeidzot, U atomam tika izmantoti trīs potenciāli ar enerģētiski koriģētiem relativistiskiem serdeņiem (Štutgartes–Ķelnes grupās pseidopotenciālis SC60 ar 60 elektroniem serdenī [67], kā arī divi Mosjagina–Titova potenciāli: liela serdeņa MT78 un maza serdeņa MT60 ar attiecīgi 60 un 78 elektroniem pseidopotenciāla serdenī [68]). Lai CRYSTAL LCAO aprēķinos izvairītos no bāzes komplekta lineārās atkarības, difūzās *s*-, *p*-, *d*- un *f*-Gausa tipa orbitāles ar eksponentēm  $< 0.2 \text{ a.u.}^{-1}$  tika izslēgtas no bāzes komplekta. Citu polarizēto funkciju eksponentes tika pāroptimizētas, lai atjaunotu kopējās enerģijas nepieciešamo precizitāti. Pirms virsmas īpašību pētījuma UN kristāla tilpuma struktūras optimizācija tika paveikta, izmantojot LCAO pieeju. Monkhorsta–Paka shēma [59] ar  $8 \times 8 \times 1$  *k*-punktu mezgliem Briljuena zonā (BZ) un Gilata tīkls ar  $32 \times 32 \times 32$  *k*-punktiem [69] tika izmantoti, lai aprēķinātu Fermi enerģiju un blīvuma matricu.

### 3.7. Plātnes modelis un defektu periodiskums

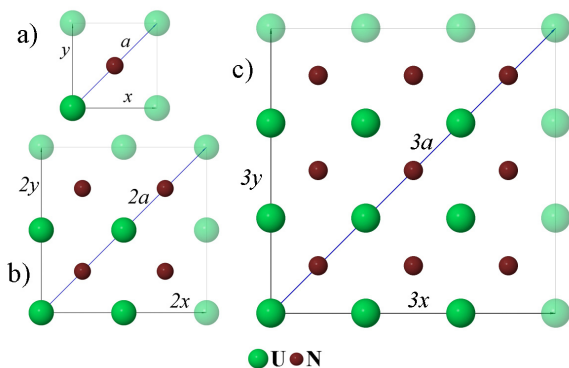
Aprēķinot PAW virsmu, mēs modelējam UN virsmu, izmantojot simetriskas plātnes, kas satur nepāru atomu slāņu skaitu un tiek atdalītas cita no citas ar  $38.9 \text{ \AA}$  vakuuma spraugu, kas atbilst UN(001) virsmas 16 starpslāņu attālumiem (3.1. att.). Šis attālums ir pietiekami liels, lai novērstu nevēlamo 2D plātņu savstarpējo mijiedarbību 3D modelī. LCAO aprēķiniem nav nepieciešama 2D plātņu mākslīga atkārtošana virsmas normāles virzienā, kā tiek izdarīts PW aprēķinos.



3.1. attēls. UN plātnes 3D modeļa šķērsgriezums

Lai modelētu atsevišķus punktu defektus (N vai U vakances) un skābekļa atomus, adsorbētus uz virsmas vai iekļautus vakancēs, kā arī lai mazinātu laterālo mijiedarbību starp tiem, mēs izmantojam superšūnu pieeju, lietojot primitīvo elementāršūnu ar  $2 \times 2$  vai  $3 \times 3$  paplašinājumu (3.2. att.). Šādas superšūnas satur četrus ( $2 \times 2$  superšūna) un deviņus ( $3 \times 3$  superšūna) N un U atomu pārus katrā bezdefektu slānī, bet periodiski

sakārtotas virsmas vakances (vai skābekļa atomi / molekulas), pārrēķinot uz virsmas šūnu, atbilst defektu (skābekļa) koncentrācijai, vienādei attiecīgi ar 0.25 un 0.11 no monoslāņa (ML). Lai samazinātu aprēķinu laiku, tika izmantots punktvēdu defektu simetrisks divpusējs izvietojums attiecībā pret centrālo (spoguļa) plakni. Piemērota superšūnas izmēra izvēle ir īpaši nozīmīgs jautājums. No vienas puses, modelis ar lielāku superšūnas izmēru ir daudz tuvāks atsevišķa defekta modelim, taču, no otras puses, šādu superšūnu aprēķiniem ir nepieciešami ievērojami lielāki skaitļošanas resursi (piemēram, UN 7-slāņu  $3 \times 3$  superšūna satur 126 atomus, kas ir 2.25 reizes vairāk, salīdzinot ar 56 atomiem  $2 \times 2$  UN 7-slāņu superšūnā). Tāpēc mēs analizējam ierobežotas superšūnas izmēra ietekmi, lai novērtētu superšūnas modeļa novirzi no atsevišķa defekta modeļa.



**3.2. attēls.** Elementāršūnas (a) skats no augšas, kā arī  $2 \times 2$  (b) un  $3 \times 3$  (c) superšūnas uz UN(001) virsmas. Šeit  $x$  un  $y$  asis sakrīt ar virsmas translācijas vektoru virzieniem, savukārt  $a$  ir režģa konstante. Puscaurspīdīgie atomi parāda izvēlētās virsmas šūnas robežu



## 4. UN tilpuma modelēšana

Šā pētījuma vispārējais mērķis ir saprast skābekļa adsorbcijas mehānismu, kā arī urāna nitrīda tālāko oksidēšanās procesu. Pirmais solis UN pētījumos ir izstrādāt metodoloģiju korektam ideāla tilpuma un virsmas īpašību aprakstam. Tas tika veikts publikācijās [P1, P4]. Otrajā soli šo metodoloģiju var lietot, lai pētītu defektīvu virsmu, kā arī skābekļa atomu adsorbciju uz ideālas un defektīvas virsmas. DFT PW tilpuma, ideālas virsmas un atomāra skābekļa adsorbcijas UN aprēķini tika salīdzināti ar atbilstošiem DFT-LCAO rezultātiem, kurus ieguva prof. R. Evarestova grupa (Sanktpēterburgas Valsts universitāte).

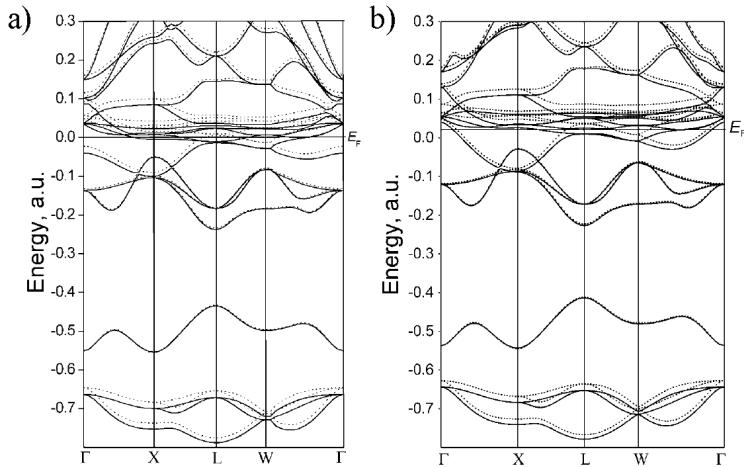
Pirms UN aprēķiniem mums jāapskata UN tilpums un jānovērtē tā īpašības. Tilpuma aprēķinu galvenie rezultāti ir apkopoti 4.1. tabulā un liecina par to, ka kohēzijas enerģijas  $E_c$  vērtība ir novērtēta par zemu MT78 LCAO aprēķinos un nedaudz pārvērtēta PW aprēķinos. Savukārt  $E_c$  vērtība ir tuva eksperimentālai vērtībai LCAO MT60 un SC60 aprēķiniem. Runājot par režģa parametru  $a$ , tas ir novērtēts par zemu DFT-LCAO aprēķinos (4.78 Å un 4.80 Å), bet maz atšķiras no mūsu un citu autoru iegūtajiem DFT-PW aprēķinu rezultātiem, kas, savukārt, ir ļoti tuvi eksperimentālajām vērtībām. Optimizētā režģa konstante (4.87 Å PAW VASP aprēķinos pret. 4.81 Å LCAO CRYSTAL aprēķinos) tika izmantota visos mūsu turpmākajos aprēķinos.

**4.1. tabula.** PW un LCAO UN tilpuma aprēķinu rezultāti: kohēzijas enerģija  $E_c$  (eV), režģa konstante  $a_0$  (Å) un elastības modulis  $B$  (GPa). Eksperimentālās vērtības ir uzrakstītas iekavās pirmajā kolonnā. Spinu blīvums (SD) U atomiem ir dots  $\mu_B$  mērvienībās

Īpašības (eksperimentālās [1])	PW (VASP)		PW (citi teorētiskie pētījumi)		LCAO (prof. R. Evarestova grupa)		
	PW91	PBE	PW91 PAW [33]	PBE AE-LAPW [20, 25]	MT78	MT60	SC60
$a_0$ , Å (4.886)	4.868	4.867	4.864	4.886	5.17	4.78	4.80
$E_c$ , eV (13.6)	14.79	14.57	14.7	13.4	9.6	13.4	13.6
$B$ (194)	227	224	226	209	167.2	291.6	276.9
$Q_U$ , $e$	1.69	1.69	1.61	-	1.63	1.55	1.58
SD, $\mu_B$	1.15	1.19	1.05	1.25	3.18	1.18	1.06

Elastības modulis  $B$  ir pārvērtēts gan PW un LCAO (MT60 un SC60) aprēķinos un novērtēts par zemu MT78 aprēķinos. Aprēķinātais U atoma efektīvais lādiņš ( $Q_U$ ) ir tuvs visiem trim izmantotajiem pseidopotenciāliem un ir salīdzināms ar 1.7  $e$  vērtību, kas iegūta PW aprēķinos, izmantojot topoloģisko Badera analīzi.

UN tilpuma zonu struktūras, kas tika aprēķinātas, lietojot divas iepriekš minētās metodes (DFT un LCAO) un piemērojot to pašu PW91 hamiltoniānu, ir attēlotas 4.1. attēlā. Zonu struktūras kvantitatīvā līmenī demonstrē labu korelāciju starp abām metodēm, īpaši zem Fermi līmeņa, un labi saskaņojas gan ar eksperimentu [12], gan arī ar DOS analīzi, kas tika veikta iepriekšējiem PW VASP aprēķiniem [30].

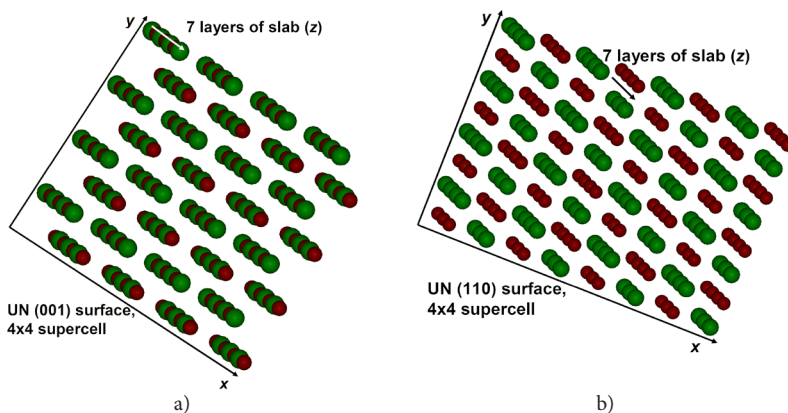


**4.1. attēls.** UN kristāla enerģijas zonas, kas konstruētas, izmantojot a) PW PW91 (RECP SC78) un b) LCAO PW91 (RECP SC60) hamiltoniānu. Enerģijas ir dotas a. u. mērvienībās, nepārtrauktās un punktveida līnijas atbilst stāvokļiem ar spina orientāciju attiecīgi uz augšu un uz leju

DFT-PW aprēķinos tika iegūta režģa konstante, elastības modulis, kohēzijas enerģija, lādiņu sadales un zonu struktūra UN kristālam. UN tilpuma DFT-PW aprēķinu rezultāti tika salīdzināti ar rezultātiem, kurus savos aprēķinos ieguva prof. R. Evarestova grupa. LCAO (RECP 60) un PW (RECP 78) rezultātu salīdzinājums parāda kvalitatīvu saskaņu īpašību aprēķinos, izmantojot abas metodes, izņemot elastības moduli, kas *CRYSTAL* aprēķinos ir ievērojami pārvērtēts salīdzinājumā ar eksperimentu.

## 5. UN (001) un (110) virsmas strukturālās īpašības

Sintezētie polikristāliskie UN paraugi satur daļiņas ar dažādi orientētām kristalogrāfiskām skaldnēm [9]. Lai vienkāršotu skābekļa mijiedarbības modelēšanu ar UN virsmu, šajā doktora darbā mēs pētām galvenokārt (001) virsmu, jo saskaņā ar Taskera analīzi [70] šai virsmai ir viszemākā virsmas enerģija. Tomēr reālās UN daļiņas (2.2. att.) satur dažādas kristalogrāfiskās orientācijas skaldnes. Lai palielinātu mūsu rezultātu pamatotību, esam veikuši (110) virsmas papildu aprēķinus. Mēs izvēlējamies (110) virsmas orientāciju papildu aprēķiniem, jo alternatīvā zemo indeksu (111) virsma satur uzlādētus slāņus un tās aprēķināšanai ir nepieciešamas mākslīgas pieejas. Turklāt, lai stabilizētu polāro (111) virsmu, jānotiek spēcīgai rekonstrukcijai, līdzīgi kā MgO(111) virsmai [71]. UN(110) virsmai, kurai ir mazākais virsmas iepakojuma blīvums, ir mazāks arī starpslāņu attālums  $z$  virzienā, salīdzinot ar (001) virsmu (5.1. tab. un 5.1. att.).



**5.1. attēls.** Struktūras salīdzinājums plātnēm, kas izmantotas UN (001) (a) un (110) (b) virsmas aprēķinos

Mēs esam modelējuši rekonstrukciju perfektām un defektu saturošām UN(110) virsmām, kā arī atomārā skābekļa adsorbciju, N vakanču veidošanu un skābekļa iekļaušanu tajās. Šie rezultāti ir izklāsti 6.–8. nodaļas attiecīgajās apakšnodaļās.

**5.1. tabula.** UN (001) un (110) virsmas salīdzinājums ( $a$  ir režģa konstante kubiskajam  $fcc$  kristālam)

	(001) virsma	(110) virsma
Virsmas šūnas izmērs ( $\text{Å} \times \text{Å}$ )	$3.44 \times 3.44$ $(\frac{\sqrt{2}}{2}a \times \frac{\sqrt{2}}{2}a)$ vai $(\frac{1}{2}a \times a)$	$4.87 \times 3.44$ $(a \times \frac{\sqrt{2}}{2}a)$
Attālums starp diviem tuvākajiem U un U (vai N un N) atomiem $xy$ plaknē ( $\text{Å}$ )	$3.44 (\frac{\sqrt{2}}{2}a)$ abos virzienos	$4.87 x$ virzienā $3.44 y$ virzienā
Attālums starp tuvākajiem U un N atomiem $xy$ plaknē ( $\text{Å}$ )	$2.435 (\frac{a}{2})$	$2.435 (\frac{a}{2}) x$ virzienā nav definēts $y$ virzienā
Attālums starp kaimiņslāņiem $z$ virzienā ( $\text{Å}$ )	$2.435 (\frac{a}{2})$	$1.72 (a \frac{\sqrt{2}}{4})$
Attālums starp tuvākajiem atomiem $z$ virzienā ( $\text{Å}$ )	$2.435 (\frac{a}{2})$ , attālums starp U un N atomiem	$3.44 (\frac{\sqrt{2}}{2}a)$ , attālums starp N un N (vai U un U) atomiem

## 6. UN ideālas virsmas modelēšana

Kā tika jau minēts 2.1. apakšnodaļā, eksperiments rāda, ka UN tilpumā notiek AFM sakārtošanās zem 53 K temperatūras [5]. Mēs veicām aprēķinus gan FM, gan arī AFM stāvoklim. Mūsu testa UN tilpumā PAW aprēķini ir parādījuši, ka FM fāze ir enerģētiski nedaudz izdevīgāka par AFM fāzi. Analogiskus rezultātus, izmantojot LCAO metodi, ieguva prof. R. Evarestova grupa. Tā kā FM un AFM stāvokļu enerģijas starpība ir neliela ( $\sim 0.001\text{--}0.01$  eV) un UN virsmas magnētiskā struktūra sarežģīta [31], mūsu UN virsmas aprēķinos tiek apskatīts tikai FM stāvoklis.

### 6.1. Bezdefektu UN(001) virsmas PW un LCAO aprēķini

Analoģiski ideālā tilpuma aprēķiniem mēs salīdzinām UN(001) virsmas PW un LCAO aprēķinu rezultātus. Neperiodiskais (2D) un periodiskais (3D) modelis, kas ir perpendikulārs plātnes virsmai, tika izmantots LCAO un PW aprēķiniem [51].

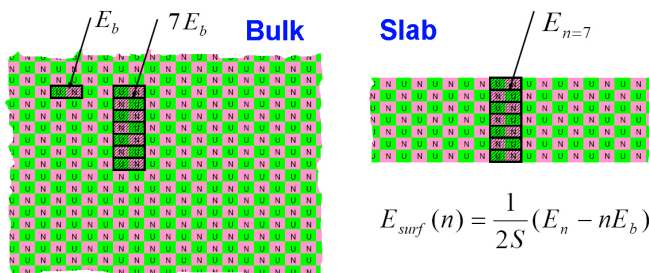
Mēs detalizēti apskatījām atomu vertikālās nobīdes (gar  $z$  asi) gan virsmas, gan arī zemvirsmas slānī salīdzinājumā ar atomu pozīcijām tilpumā (6.1. tab.), efektīvos atomu lādiņus (6.2. tab.), virsmas enerģijas (6.3. tab.), kā arī DOS grafikus, kas iegūti PW aprēķinos (6.2. att.).

Virsmas enerģija  $n$ -slāņu plātnei tika noteikta, izmantojot standarta pamatattiecību:

$$E_{surf}(n) = \frac{1}{2S}(E_n - nE_b), \quad (\text{Eq. 6.1.1})$$

kur  $E_n$  ir plātnes pilnā enerģija, pārrēķināta uz primitīvo virsmas elementāršūnu ar laukumu  $S$ , savukārt  $E_b$  ir primitīvās tilpuma elementāršūnas pilnā enerģija (6.1. att.).

LCAO un PW rezultāti ir labā kvalitatīvā saskaņā strukturālai relaksācijai un atomu efektīvajiem lādiņiem. Pirmkārt, abām metodēm atomi pārvietojas vienādos virzienos: N atomi izvirzās uz ārpusi no virsmas plaknes, savukārt U atomi pārvietojas plāksnes centrālās plaknes virzienā. Tā ir tipiska pārkārtošanās aina oksīdu virsmām. Tika novērots, ka virsmas U nobīdes ir ievērojami lielākas, salīdzinot ar N atomu nobīdēm, savukārt zemvirsmas atomu relaksācijas ir mazākas.



**6.1. attēls.** Virsmas enerģija, aprēķināta 7-slāņu plātnei.  $E_n$  ir kopējā plātnes enerģija primitīvajai virsmas elementāršūnai,  $E_b$  ir pilna enerģija vienai primitīvajai tilpuma elementāršūnai,  $n$  ir slāņu skaits,  $S$  ir elementāršūnas virsmas laukums

Virsmas enerģijas daļēji stabilizējas plātnēm, kas satur vismaz 5–7 slāņus, savukārt relaksācijas enerģijas ir jutīgākas pret plātnes biežumu (6.3. tab.). Eksperimentālo datu ierobežotības dēļ aprēķinātās virsmas enerģijas var kvalitatīvi salīdzināt tikai ar  $\text{UO}_2$  (001) virsmas enerģijas vērtību, kas ir nesen iegūta, izmantojot aprēķinus no pirmajiem principiem [46], un ir vienāda ar  $1.2 \text{ J/m}^2$ . Ir paredzams, ka UN virsmu enerģijas ir līdzīgas. Ir novērota kvalitatīva saskaņa starp UN(001) virsmas enerģijām, kas iegūtas gan LCAO, gan PW aprēķinos.

**6.1. tabula.** Aprēķinātās atomu novirzes  $\Delta z$  (Å) UN(001), ko iegūst dažādiem plātnes biežumiem un ar dažādām metodēm. Pozitīvā zīme nozīmē pārvietošanos no plāksnes centra uz āru

Atoms	Metode	Atomāro slāņu skaits plātnē				
		3	5	7	9	11
Virsmas U	LCAO	-0.085	-0.095	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	-0.026	-0.046	-	-	-
	PW PW91	-0.041	-0.046	-0.050	-0.061	-0.057
Zemvirsmas U	LCAO		-0.011	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)		-0.013	-	-	-
	PW PW91		-0.018	-0.016	-0.013	-0.013
Virsmas N	LCAO	0.064	0.058	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	0.049	0.025	-	-	-
	PW PW91	0.030	0.022	0.025	0.033	0.026
Zemvirsmas N	LCAO		-0.002	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)		0.014	-	-	-
	PW PW91		0.026	0.028	0.032	0.022

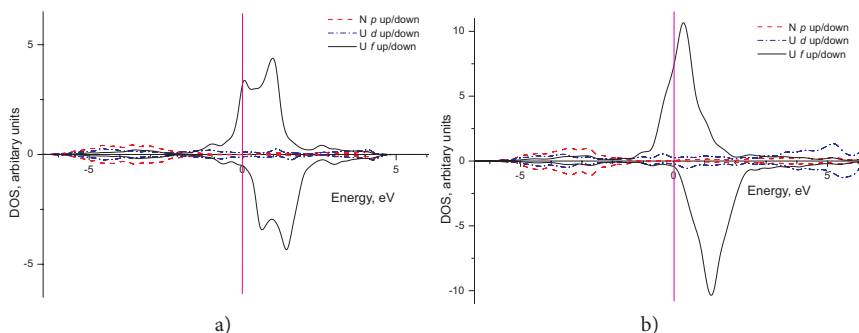
**6.2. tabula.** Efektīvie atomu lādiņi  $q(e)$  UN(001) plātnē

Atoms	Metode	Atomāro slāņu skaits plātnē				
		3	5	7	9	11
Virsmas U	LCAO	1.63	1.63	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	1.64	1.64	-	-	-
	PW PW91	1.65	1.66	1.72	1.67	1.65
Zemvirsmas U	LCAO	-	1.51	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	-	1.55	-	-	-
	PW PW91	-	1.65	1.63	1.63	1.69
U plātnes centrālajā slānī	LCAO	1.45	1.57	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	1.52	1.55	-	-	-
	PW PW91	1.62	1.67	1.72	1.65	1.62
Virsmas N	LCAO	-1.55	-1.55	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	-1.61	-1.60	-	-	-
	PW PW91	-1.64	-1.63	-1.64	-1.63	-1.67
Zemvirsmas N	LCAO	-	-1.59	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	-	-1.57	-	-	-
	PW PW91	-	-1.67	-1.7	-1.64	-1.7
N plātnes centrālajā slānī	LCAO	-1.61	-1.58	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	-1.58	-1.57	-	-	-
	PW PW91	-1.65	-1.7	-1.66	-1.62	-1.64

**6.3. tabula.** Virsmas enerģijas  $E_{surf}$  ( $\text{D}\check{\text{z}} \cdot \text{m}^{-2}$ ) un relaksācijas enerģijas  $E_{rel}$  (eV), kas iegūtas UN(001) virsmas LCAO un PW aprēķinos

Atomāro plakņu skaits plātnē		3	5	7	9	11	
Metode	LCAO	$E_{surf}$ (bez relaksācijas)	2.20	2.29	2.28	2.11	-
		$E_{surf}$ (ar relaksāciju)	2.06	2.13	-	-	-
		$E_{rel}$	0.203	0.230	-	-	-
	LCAO (papildu slānis ir pievienots)	$E_{surf}$ (bez relaksācijas)	1.68	1.45	-	-	-
		$E_{surf}$ (ar relaksāciju)	1.430	1.38	-	-	-
		$E_{rel}$	0.359	0.121	-	-	-
	Plakanie viļņi PW91	$E_{surf}$ (bez relaksācijas)	1.81	1.87	1.84	1.86	1.90
		$E_{surf}$ (ar relaksāciju)	1.70	1.69	1.70	1.70	1.69
		$E_{rel}$	0.156	0.258	0.210	0.239	0.305

6.2. attēlā var redzēt FM stāvokļa pilno un projicēto DOSu, kuri iegūti mūsu PW aprēķinos. Nelielā atšķirība joslu formām, kas ir novērota, salīdzinot ar iepriekšējiem UN tilpuma aprēķiniem [34], ir saistīta ar ievērojami lielāku  $k$ -punktu mezglu skaitu un apgriezuma enerģiju, kas tika izmantoti mūsu pētījumos. U un N atomu DOSa salīdzinājums tilpumam (6.2.a att.) un virsmai (6.2.b att.) parāda galvenokārt neaizņemto līmeņu profila izmaiņas virs Fermi līmeņa. Abos gadījumos U(5f) stāvokļiem pie Fermi līmeņa tika novērota jauktā metāliski kovalentā saite, kas apstiprina iepriekšējo eksperimentālo un teorētisko pētījumu rezultātus.

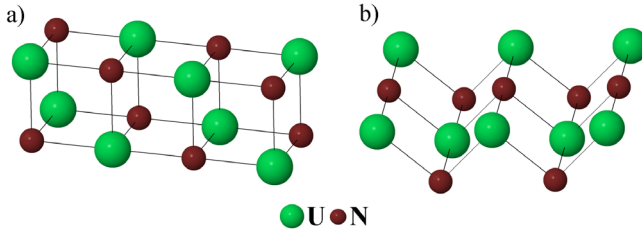


**6.2. attēls.** Projicētais DOS UN tilpumam (a) un 7-slāņu ideālajai UN(001) plātnī (b) FM stāvokli

## 6.2. Bezdefektu UN (001) un (110) virsmas PW aprēķini ar spina relaksāciju

Šajā apakšnodaļā tiek apspriesti rezultāti, kas iegūti ideālām UN (001) un (110) virsmām (6.3. att.) spina relaksētajos PW aprēķinos. Efektīvo atomu lādiņu  $q^{eff}$ , atomu

novirzes  $\Delta r$ , vidējo U atomu magnētisko momentu  $\mu_{av}$  un virsmas enerģiju  $E_{surf}$  aprēķini plātnēm ar dažādu biezumu tika veikti, lai pārbaudītu, vai šīs īpašības ir atkarīgas no atomu spina relaksācijas [P4]. Spina relaksācijas rada ievērojamas  $E_{surf}$  izmaiņas atkarībā no slāņu skaitu plātnē (6.4. tab.). Lielākā  $\mu_{av}$  vērtība tika iegūta U atomiem 5-slāņu plātnēs, un  $\mu_{av}$  nedaudz (par  $\sim 0.3 \mu_B$ ) samazinās, palielinot plātņu biezumu no 5 līdz 11 slāņiem. Režģa relaksācijas enerģija spina relaksētajos aprēķinos ir ļoti maza,  $\sim 0.03$  eV.



**6.3. attēls.** 2-slāņu modeļi (001) (a) un (100) (b) virsmai

Atkarībā no plātnes biezuma virsmas enerģija ir par  $\sim 0.5$ – $0.7$  J·m<sup>-2</sup> lielāka UN (110) virsmai (6.4. tab.). Tas nozīmē, ka UN(001) virsma ir enerģētiski izdevīgāka.

**6.4. tabula.** Virsmas enerģijas  $E_{surf}$  (Dž·m<sup>-2</sup>), kā arī vidējais U atomu magnētiskais moments ( $\mu_B$  mērvienībās) bezdefektu UN (001) un UN (110) virsmai. Aprēķiniem ar spina fiksāciju  $\mu$  tika izvēlēts vienāds ar  $1 \mu_B$

Atomāro slāņu skaits	$E_{surf}$ (Dž·m <sup>-2</sup> ) (001) plātnei bez spina relaksācijas	$E_{surf}$ (Dž·m <sup>-2</sup> ) (001) plātnei ar spina relaksāciju	$\mu_{av}$ ( $\mu_B$ ) (001)	$E_{surf}$ (Dž·m <sup>-2</sup> ) (110) plātnei ar spina relaksāciju	$\mu_{av}$ ( $\mu_B$ ) (110)
5	1.69	1.44	1.57	1.977	1.645
7	1.70	1.37	1.44	1.928	1.464
9	1.70	1.29	1.37	1.878	1.417
11	1.69	1.22	1.33	1.830	1.385

Interesanti arī izanalizēt plātnes atomu lādiņu vērtības  $q^{eff}$  atkarībā no slāņu skaita plātnē (6.5. tab.). Pirmkārt, šie  $q^{eff}$  norāda uz ievērojamu kovalento saiti gan uz virsmas (piemēram, zemvirsmu slāni), gan centrālajā slāni. Otrkārt, UN(001) un UN(110) virsmas atšķirīgo rekonstrukcijas mehānismu dēļ atomu lādiņi arī atšķiras: saites joniskums ir lielāks UN(001) virsmai, un tas noved pie virsmas īpašību zināmām atšķirībām. Treškārt, atomu lādiņi ir atkarīgi gan no spinu relaksācijas, gan no slāņu biezuma (salīdzinot PW aprēķinu rezultātus spina relaksētajiem aprēķiniem un aprēķinus ar fiksētu spinu attiecīgi 6.5. un 6.2. tabulā).



**6.5. tabula.** Atomu Badera lādiņi bezdefektu UN (001) un (110) virsmai ar spina relaksāciju

Atoms	UN(001) atomāro slāņu skaits plātnē				UN(110) atomāro slāņu skaits plātnē			
	5	7	9	11	5	7	9	11
Virsmas U	1.68	1.74	1.68	1.72	1.46	1.48	1.49	1.48
Zemvirsmas U	1.67	1.63	1.63	1.67	1.88	1.85	1.83	1.84
U plātnes centrālajā slānī	1.69	1.72	1.65	1.66	1.60	1.74	1.64	1.70
Virsmas N	-1.65	-1.67	-1.67	-1.68	-1.55	-1.55	-1.55	-1.55
Zemvirsmas N	-1.68	-1.70	-1.70	-1.67	-1.75	-1.73	-1.75	-1.73
N plātnes centrālajā slānī	-1.74	-1.65	-1.65	-1.63	-1.70	-1.71	-1.75	-1.74

**6.6. tabula.** Atomu nobīdes  $\Delta z(\text{Å})^*$  bezdefektu UN (001) un (110) virsmai

Atomāru slāņu skaits plātnē	U jonu nobīde				N jonu nobīde			
	(001) virsma		(110) virsma		(001) virsma		(110) virsma	
	virsmas	zem-virsmas	virsmas	zem-virsmas	virsmas	zem-virsmas	virsmas	zem-virsmas
5	-0.050	-0.012	-0.053	-0.005	0.023	0.023	-0.279	0.068
7	-0.046	-0.009	-0.038	-0.009	0.024	0.028	-0.272	0.092
9	-0.047	-0.011	-0.042	-0.014	0.024	0.028	-0.279	0.091
11	-0.047	-0.011	-0.015	0.015	0.025	0.031	-0.252	0.118

\* Negatīvā zīme norāda uz atomu pārvietošanos plātnes spoguļslāņa virzienā.

Atomu pārvietojumi  $\Delta z$  ievērojami atšķiras U atomiem, kas novietoti ideālā režģī un virsmas un zemvirsmas slāņos (6.6. tab.), un tie ir nedaudz lielāki 5-slāņu plātnei, savukārt slāpekļa atomu pārvietojumi visām plātnēm saglabājas gandrīz nemainīgi. Jāievēro, ka N atomi uz (001) virsmas pārvietojas no plātnes uz āru, savukārt U atomi ir nobīdīti uz iekšu, kas rada virsmas nesakārtotību pat līdz 1.2% no režģa konstantes. Turpretī rekonstruētajai UN(110) virsmai U atomi atrodas augstāk par attiecīgajiem N atomiem, kas labi ilustrē lādiņu un citu iepriekš minēto virsmas īpašību atšķirību.

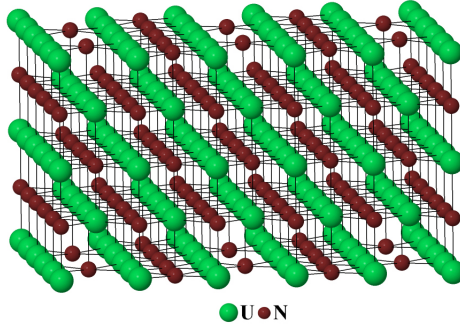
### 6.3. Ideālas UN virsmas aprēķini: kopsavilkums

Bezdefektu virsmas modelēšana liecina par UN virsmas izteiktajām metāliskajām īpašībām, kas ir analogiskas iepriekšējo tilpuma aprēķinu rezultātiem. Salīdzinot DFT PW un LCAO aprēķinu rezultātus, atradām labu korelāciju starp abām pieejām. UN (001) un (110) virsmas salīdzinājums liecina, ka pirmā no tām ir enerģētiski izdevīgāka. Virsmas enerģijas atkarībā no plātnes biezuma ir vienādas ar 1.22–1.44 J·m<sup>-2</sup> UN(001) virsmai vs 1.83–1.98 J·m<sup>-2</sup> UN(110) virsmai. Šis fakts ļauj mums veikt aprēķinus UN bezdefektu virsmai un skābekļa adsorbcijas aprēķinus galvenokārt (001) virsmai.

## 7. N un U vakanču modelēšana

### 7.1. Vakances aprēķini: modelis un veidošanās enerģijas

Lai sīkāk saprastu oksidācijas mehānismu, ir jāņem vērā virsmas defekti un to mijiedarbība ar skābekli. Šim nolūkam mēs pētījām virsmas vakanču pamatīpašības [P4].



7.1. attēls. 5-slāņu UN(001) plātne, kas satur divpusējas virsmas N vakances, sakārtotas ar  $2 \times 2$  periodiskumu

Mēs aprēķinājām ne tikai virsmas slāņa, bet arī zemvirsmas slāņa un plātnes centrālā slāņa defektus, kā arī apskatījām punktveida defektu izvietojumu uz plātnes abām virsmām, kas ir simetrisks attiecībā pret centrālo spoguļplakni (virsmas N vakanču atomistiskais modelis ar defektu  $2 \times 2$  periodiskumu ir atspoguļots 7.1. attēlā). FM stāvoklis tika izvēlēts visiem mūsu veiktajiem plātnes aprēķiniem ar atomu magnētisko momentu relaksāciju bez spin-orbitālās mijiedarbības iekļaušanas. Esam veikuši sistēmas pilno spina relaksāciju.

Virsmas un zemvirsmas vakancēm punktveida defekta veidošanās enerģija tika aprēķināta šādi:

$$E_{form}^{N(U)vac} = \frac{1}{2} \left( E^{UN(U/N\_vac)} + 2E_{ref\_l(II)}^{N(U)} - E^{UN} \right), \quad (7.1.1a)$$

bet vakancei centrālajā plātnes slānī šādi:

$$E_{form}^{N(U)vac} = E^{UN(U/N\_vac)} + E_{ref\_l(II)}^{N(U)} - E^{UN}, \quad (7.1.1b)$$

Šeit  $E^{UN(U/N\_vac)}$  ir pilnā enerģija pilnīgi relaksētajai plātnei, kas satur N (vai U) vakances,  $E^{UN}$  ir tas pats bezdefektu plātnei, savukārt  $E_{ref\_l(II)}^{N(U)}$  ir atskaites enerģija N (vai U) atomam. Šajā pētījumā defektu veidošanās enerģijas aprēķiniem mēs izmantojām divus U vai N atoma atskaites stāvokļus, kas plaši lietoti literatūrā.

Pirmais stāvoklis N (U) atbilst izolētajam atomam, kas aprēķināts lielā taisnstūra paralēlskaldnī ( $28.28 \times 28.28 \times 22 \text{ \AA}^3$ ), tripleta (kvarteta) spina stāvoklī, kuru nosaka  $2p^3$  ( $5f^6 6d^1$ ) valences elektronu konfigurācija (turpmāk atskaites stāvoklis I, kā 7.1. tabulā):

$$E_{ref\_I}^{N(U)} = E_{atom}^{N(U)}. \quad (7.1.2.)$$

Otrais atskaites stāvoklis (turpmāk atskaites stāvoklis II, kā 7.1. tabulā) ir ķīmiskais potenciāls N (U) atomam, kas ir definēts kā funkcija no temperatūras un slāpekļa daļējā spiediena. Neņemot vērā temperatūras un spiediena izmaiņas efektus, N ķīmisko potenciālu var novērtēt kā enerģiju atomam  $N_2$  molekulā. Savukārt U atoma ķīmiskais potenciāls ir puse no pilnās enerģijas elementāršūnai U monokristāla  $\alpha$  fāzē zemās temperatūrās ar ortotombisko struktūru [72]. Tādējādi attiecīgo otrā stāvokļa enerģiju var aprēķināt kā

$$E_{ref\_II}^N = \mu_{N_2} = \frac{1}{2} E_{tot} [N_2], \quad (7.1.3a)$$

$$E_{ref\_II}^U = \mu_{\alpha-U} = \frac{1}{2} E_{tot} [\alpha-U], \quad (7.1.3b)$$

kur  $E_{tot}[N_2]$  ir slāpekļa molekulas kopējā enerģija, bet  $E_{tot}[\alpha-U]$  ir kopējā enerģija U tilpuma elementāršūnai, kas satur divus atomus. N un U ķīmiskie potenciāli, kas aprēķināti, izmantojot vienādojumu 7.1.3, reprezentē galējus gadījumus – ar N (U) bagātus nosacījumus (*N(U)-rich conditions*) [73], vai, citiem vārdiem, šo potenciālu minimālās vērtības nav apskatītas šajā pētījumā. N (U) vakanču veidošanās enerģija attiecībā uz  $N_2$  molekulu (vai  $\alpha$ -U monokristālu) un N (U) izolēta atoma enerģija ir cieši saistītas: pirmā no tām ir uz pusi lielāka par  $N_2$  molekulas saites enerģiju vai puse no  $\alpha$ -U monokristāla kohēzijas enerģijas.

Optimizētie  $\alpha$ -U režģa parametri ( $a = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.91 \text{ \AA}$ ) ir novērtēti nedaudz par zemu, salīdzinot ar iegūtām eksperimentālām vērtībām [72] vai aprēķinātām citur [74, 75], izņemot parametru  $b$ , kas ļoti sakrīt ar eksperimentālo vērtību  $5.87 \text{ \AA}$  [72] (kamēr  $a = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.96 \text{ \AA}$  [72]). Savstarpējās attiecības  $c/a$ ,  $b/a$ , kā arī parametri  $c$  tika ļoti verificēti citā plakano viļņu DFT pētījumā [41]. Analogiski ar izolētu slāpekļa atomu  $N_2$  molekula tika aprēķināta kubiskajā kastē, tikai ar mazāku izmēru ( $8 \times 8 \times 8 \text{ \AA}^3$ ).  $N_2$  molekulai raksturīgs  $1.12 \text{ \AA}$  saites garums un  $10.63 \text{ eV}$  saites enerģija, kas ir ļoti salīdzināma ar  $1.10 \text{ \AA}$  un  $9.80 \text{ eV}$  eksperimentālām vērtībām [76]. Reizinātās  $\frac{1}{2}$  pirms vienādojuma 7.1.1a rodas sakarā ar divu N (U) vakanču simetrisku sakārtošanos virsmas vai zemvirsmas slāņos attiecībā pret spoguļplakni (7.1. att.).

N un U vakanču veidošanās enerģijas  $E_{form}^{N(U) vac}$ , kas aprēķinātas, izmantojot vienādojumus 7.1.1–7.1.3 (ar diviem atskaites stāvokļiem), kā funkcijas no plātnes biezuma, ir apkopotas 7.1. tabulā. Tās ir mazākas virsmas slāni un ievērojami palielinās (par  $\sim 0.6 \text{ eV}$  N vakancei un par  $\sim 1.7 \text{ eV}$  U vakancei) zemvirsmas un centrālajā slāni neatkarīgi no atskaites stāvokļa. Tas liecina par tendenci vakancēm uzkrāties uz interfeisiem (uz virsmas vai, iespējams, uz kristalītu graudu robežām). Maza  $E_{form}^{N(U) vac}$  atkarībā no plātnes biezuma arī ir novērota.  $E_{form}^{N(U) vac}$  vērtība stabilizējas 7-slāņu un biežākām plātnēm. Turklāt starpība starp 5-slāņu un 7-slāņu plātņu  $E_{form}^{N(U) vac}$  vērtībām virsmas vakancēm ir mazāka nekā analogiskajām vērtībām centrālajā slānī. Šī atšķirība ir vislielākā U vakancēm centrālajā plāknē ( $\sim 0.16 \text{ eV}$ ).

**7.1. tabula.** Vakanču veidošanas enerģijas (eV mērvienībās) diviem atskaites stāvokļiem (detalizētāk sk. tekstu)

Slānis	Slāņu skaits un superšūnas izmērs	Atskaites stāvoklis I, vienādojumi (7.1.1a)–(7.1.2) <sup>a</sup>		Atskaites stāvoklis II, vienādojumi (7.1.1a), (7.1.1b), (7.1.3a) un (7.1.3b) <sup>b</sup>	
		U	N	U	N
Virsmas slānis	5, 2 × 2	8.63	8.84	1.46	3.70
	7, 2 × 2	8.61	8.84	1.44	3.70
	9, 2 × 2	8.61	8.84	1.44	3.71
	11, 2 × 2	8.60	8.85	1.43	3.71
	5, 3 × 3	8.51	8.78	1.34	3.64
	7, 3 × 3	8.47	8.78	1.30	3.65
Zemvirsmas slānis	5, 2 × 2	10.31	9.38	3.14	4.25
	7, 2 × 2	10.29	9.46	3.12	4.33
	9, 2 × 2	10.26	9.46	3.09	4.33
	11, 2 × 2	10.26	9.46	3.09	4.33
	7, 3 × 3	10.18	9.47	3.01	4.34
Centrālais spoguļslānis <sup>c</sup>	5, 2 × 2	10.20	9.48	3.03	4.34
	7, 2 × 2	10.36	9.57	3.19	4.43
	9, 2 × 2	10.34	9.55	3.17	4.42
	11, 2 × 2	10.39	9.56	3.22	4.42
	7, 3 × 3	10.23	9.55	3.06	4.42

<sup>a</sup> I atskaites stāvokļa enerģija ir vienāda ar -4.10 eV U atomam un ar -3.17 eV N atomam,

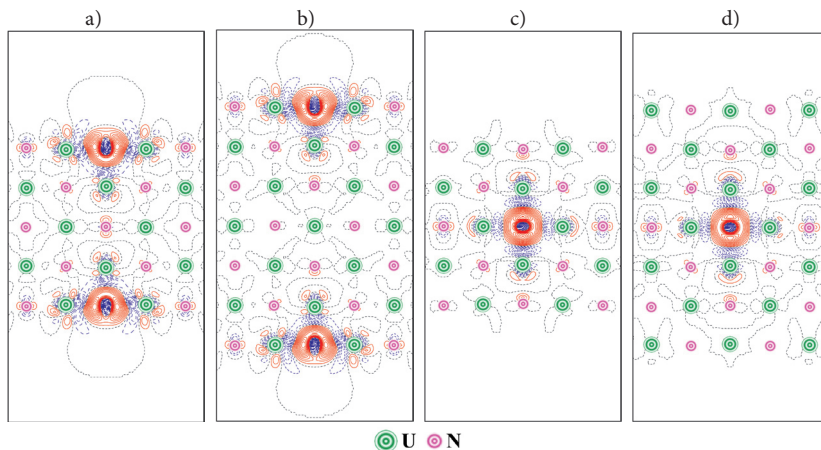
<sup>b</sup> II atskaites stāvokļa enerģija ar -11.28 eV U atomam un ar -8.30 eV N atomam,

<sup>c</sup> defektu veidošanās enerģija UN tilpumā, izmantojot atskaites stāvokli I ir vienāda ar 9.1–9.7 eV N vakancei un ar 9.4–10.3 U vakancei [34].

II atskaites stāvokļa izmantošana noved pie mazākām  $E_{form}^{N(U) vac}$  (salīdzinājumā ar tām, kuras dod atskaites stāvoklis I) un parāda divu vakanču veidu būtisku atšķirību. Saskaņā ar atskaites stāvokli II U vakances pie  $T = 0$  K veidojas būtiski vieglāk, salīdzinot ar N vakancēm. Jāievēro, ka O un U atomu ķīmisko potenciālu izmantošana līdzīgiem defektu pētījumiem  $UO_2$  tilpumā neparādīja U vakanču enerģētisko priekšroku [75, 77]. Savstarpējā mijiedarbība starp defektiem nav atbildīga par šo efektu, jo  $E_{form}^{N(U) vac}$  samazinājās tikai par 0.1 eV, palielinot superšūnu ( $3 \times 3$  superšūna 7.1. tabulā). No otras puses, tā kā brīvās  $N_2$  molekulas ķīmiskais potenciāls ir atkarīgs no temperatūras [78], mēs prognozējam N vakances veidošanās enerģijas samazināšanos par  $\sim 0.8$  eV, temperatūrai paaugstinoties no istabas temperatūras līdz 1000 °C. Atšķirībā no II atskaites stāvokļa izmantošanas I atskaites stāvoklis dod līdzīgas veidošanās enerģijas abiem vakanču veidiem. Centrālajā plātnes slāni  $E_{form}^{N(U) vac}$  vērtības ir līdzīgas tām, kas ir iegūtas tilpumā (7.1. tab.).

## 7.2. Vakanču radītā virsmas rekonstrukcija

Lokālās atomu nobīdes ap vakancēm ir lielākas vakanču tuvākajiem kaimiņiem. Atomu nobīžu analīze ļauj mums secināt, ka U vakances izkropļo virsmas struktūru daudz spēcīgāk nekā N vakances. Ja N vakance atrodas ārējā slānī, tad tuvākās U atomu nobīdes  $z$  virzienā sasniedz  $0.02\text{--}0.05$  Å plātnes centrālās plāksnes virzienā. Pie virsmas tuvākām N-vakancēm slāpekļa atomu nobīdes sasniedz  $0.05$  Å virzienā uz centrālo plakni ( $z$  virzienā) un  $0.01$  Å virsmas plaknē ( $xy$ -nobīde). Maksimālās nobīdes centrālajās plaknēs N vakances kaimiņiem ir vienādas ar  $0.04\text{--}0.07$  Å (tuvākie U atomi kaimiņslāņos ir nobīdīti pa  $z$  asi virzienā uz vakanci) un nepārsniedz  $0.025$  Å visiem citiem plātnes atomiem.



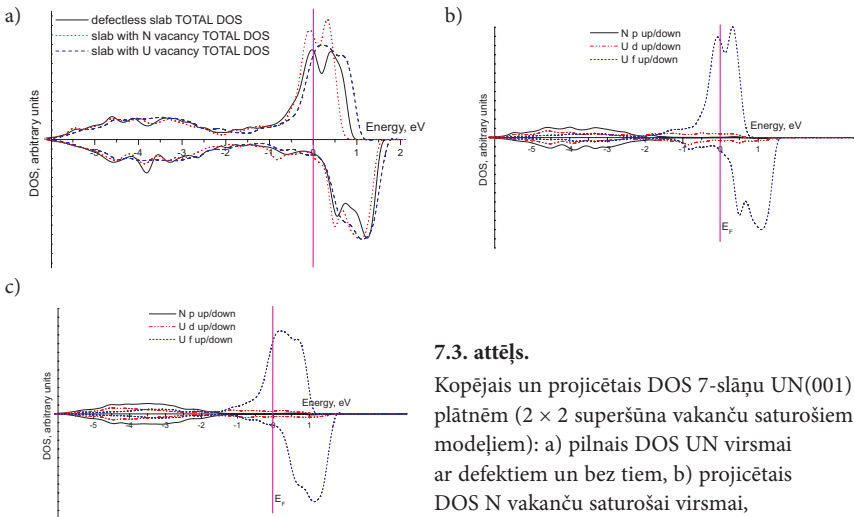
**7.2. attēls.** 2D šķērsriezums elektronisko lādiņu pārdalīšanas starpībai ap slāpekļa vakancēm 5-slāņu un 7-slāņu UN(001) plātnēs ar  $2 \times 2$  superšūnas paplašinājumu: a) N vakance virsmas plaknē, 5-slāņu plātne, b) tas pats, 7-slāņu plātne, c) N vakance centrālajā plāksnē, piecu slāņu plātne, d) tas pats, 7-slāņu plātne. Elektronisko lādiņu pārdalīšanas starpība ir definēta kā pilnais elektroniskais blīvums defektu saturošai virsmai mīnus superpozīcija no ideālās virsmas elektroniskā blīvuma un blīvuma izolētam atomam uz virsmas atbilstošā stāvoklī. Nepārtraukta (sarkana) un pārtraukta (zila) izolīnija atbilst attiecīgi pozitīvam un negatīvam elektroniskam blīvumam (vai attiecīgi elektroniska blīvuma pārpalikumam un trūkumam). Izoblīvumu pieaugums ir vienāds ar  $0.25$  e a. u.<sup>3</sup>

Turpreti U vakances izraisa daudz lielākus kaimiņu atomu pārvietojumus neatkarīgi no to pozīcijas. Ja vakances atrodas virsmas slānī, ir novērota tuvāko N atomu nobīde par  $0.3\text{--}0.32$  Å. Ja U vakances atrodas centrālajā slānī, tuvākie N atomi šajā slānī pārvietojas par  $0.17$  Å, savukārt tuvāko slāņu N atomiem nav nobīdes  $xy$ -virzienā un tie ir  $0.15$  Å nobīdīti plātnes virsmas virzienā pa  $z$  asi. Atomu pārvietojumi ap vakancēm UN tilpumā tika atrasti un bija vienādi attiecīgi ar  $0.03$  Å N un  $0.13$  Å U vakancēm [34]. Šīs vērtības ir līdzīgas tām, kas iegūtas, aprēķinot vakances centrālajā plātnes slānī un tādā veidā parādot šo rezultātu tuvumu kristāla tilpumam.

### 7.3. Elektroniskās īpašības: virsmas šūnas ierobežotā izmēra efekti un superšūnas izmēra izvēle

Ierobežotās plātnes izmēra ietekmi, kuru izraisīja salīdzinoši liela defektu koncentrācija, var ilustrēt, izmantojot elektronisko lādiņu pārdalīšanās starpību  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ . 7.2. attēlā šī pārdalīšanās tika parādīta N vakancēm, novietotām gan ārējā (virsmas) plaknē, gan centrālajā spoguļplaknē 5-slāņu un 7-slāņu plātnēs. Divu simetriski novietotu vakanču klātbūtne 5-slāņu plātnē izraisa to vāju mijiedarbību caur plāksni (7.2a att.), un to ilustrē papildu elektroniska blīvuma parādīšanās ap N atomiem centrālajā plātnes plāksnē. To pašu, traucējot atomus virsmas slānī, izraisa vakance centrālajā plaknē, ja plānā plātne satur tikai 5 slāņus (7.2c att.). Palielinot plātnes biezumu, mēs varam izvairīties no ietekmes, kuru izraisīja ierobežotais plātnes izmērs (7.2b, 7.2d att.). Tas arī izskaidro vakanču veidošanās enerģiju stabilizāciju 7-slāņu un biežāko UN(001) plātņu aprēķiniem (7.1. tab.).

Stāvokļu blīvumi (DOS) gan perfektai, gan defektu saturošai 7-slāņu UN plātnei ir atspoguļoti 7.3. attēlā. Pilnā saskaņā ar iepriekšējiem tilpuma aprēķiniem U(5f) elektroni lokalizējas Fermī līmeņa tuvumā (7.3a att.). Šie elektroni joprojām spēcīgi hibridizējas ar N(2p) elektroniem. Tas apstiprina kovalento saišu eksistēšanu, kas novērota, analizējot bezdefektu virsmas Badera lādiņus (6.5. tab.). N(2p) stāvokļi veido ~ 4 eV platu joslu, kas ir līdzīga tai, kura iegūta tilpumā [P1, 34]. Savukārt U(6d) elektronu ieguldījums joprojām nav jutīgs pret vakanču klātbūtni, jo šie stāvokļi ir gandrīz vienmērīgi sadalīti plašā enerģijas diapazonā, ieskaitot vadāmības zonu. Pilno DOS profilu atšķirība perfektajām UN(001) 7-slāņu plātnēm, kas ir redzama 7.3a un 6.2b attēlā, var tikt izskaidrota ar plātņu dažādo ģeometrijas relaksāciju, veicot aprēķinus ar spina relaksāciju un bez tās.

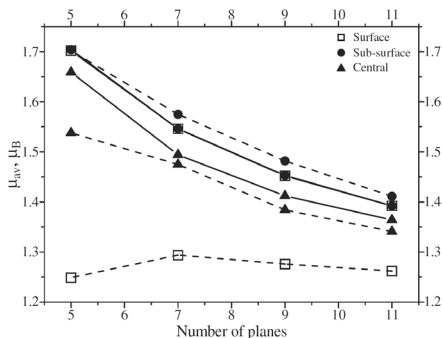


7.3. attēls.

Kopējais un projicētais DOS 7-slāņu UN(001) plātnēm ( $2 \times 2$  superšūna vakanču saturošiem modeļiem): a) pilnais DOS UN virsmai ar defektiem un bez tiem, b) projicētais DOS N vakanču saturošai virsmai, c) projicētais DOS U vakanču saturošai virsmai

## 7.4. Magnētiskās īpašības

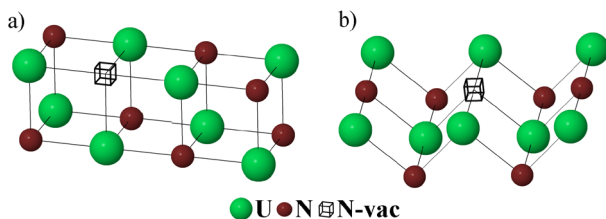
Tika veikta arī vidējo U atomu magnētisko momentu analīze ( $\mu_{av}^U$ ) defektu saturošām UN plātnēm (7.4. att.). Tie samazinās abu vakancņu veidiem kā funkcija no slāņu skaita plātnē, izņemot U vakancēm virsmas slānī, kurām magnētiskie momenti gandrīz nemainās. No otras puses,  $\mu_{av}^U$  ievērojami pieaug, ja U vakances atrodas virsmas vai zemvirsmas slānī. Atšķirībā no U vakancņu gadījuma plātnēm ar N vakancēm  $\mu_{av}^U$  ir mazāk jutīgs pret defektu pozīciju un tie ir praktiski identiski N vakancēm virsmas un zemvirsmas slāņos.



**7.4. attēls.** Vidējais plātņu U atomu magnētiskais moments  $\mu_{av}$  ( $\mu_B$  mērvienībās) atkarībā no slāņu daudzuma plātnē. Svītru līnijas atbilst U vakancēm, savukārt nepārtrauktā līnija apraksta N vakances

## 7.5. N vakancņu aprēķinu rezultātu salīdzinājums UN (001) un (110) virsmai

Lai palielinātu rezultātu ticamību, mēs salīdzinājām N vakancņu virsmas UN(001) slāņa aprēķinu rezultātus ar analogiskiem aprēķiniem (110) virsmai (7.5. att.). (110) virsmai mēs izmantojām 5-, 7-, 9- un 11-slāņu  $2 \times 2$  virsmas superšūnas, kā arī 7-slāņu  $3 \times 3$  superšūnu. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 7.2. tabulā. Vakancēm uz (110) virsmas saglabājas visas galvenās tendences. Vidējais magnētiskais moments  $\mu_{av}$  samazinās abām virsmām kā funkcija no slāņu daudzuma plātnē. No otras puses, vakances veidošanās enerģija ir par  $\sim 0.7$  eV mazāka UN(110) virsmai. Šī atšķirība ir viegli izskaidrojama, jo (110) virsmai piemīt lielāks irdenums, salīdzinot ar (001) virsmu.



**7.5. attēls.** 2-slāņu modeļi N vakancēm uz UN (001) (a) un (110) (b) virsmas

7.2. tabula. Skābekļa vakanču veidošanās enerģija (eV mērvienībās), kā arī U atomu vidējais magnētiskais moments  $\mu_{av}$ , novērtēts UN (001) un (110) virsmai

Slāņu skaits un superšūnas izmērs	N vakances $E_{form}$ uz (001) virsmas	$\mu_{av}(\mu_B)$ (001)	N vakances $E_{form}$ uz (110) virsmas	$\mu_{av}(\mu_B)$ (110)
5, 2 × 2	3.700	1.702	3.075	1.818
7, 2 × 2	3.706	1.548	3.028	1.585
9, 2 × 2	3.708	1.452	3.036	1.512
11, 2 × 2	3.712	1.392	3.026	1.453
7, 3 × 3	3.646	1.487	2.966	1.498

## 7.6. Vakances aprēķini: kopsavilkums

U un N vakanču veidošanās enerģijas tika noteiktas, izmantojot divus atskaites stāvokļus – izolēto atomu enerģiju, kā arī atomu enerģiju metāliskā  $\alpha$ -U fāzē un  $N_2$  molekulā. Vakancu veidošanās enerģijas norāda uz skaidru tendenci vakanču segregācijai uz virsmas (vai, iespējams, uz graudu robežām), jo šīs vērtības virsmas slāņim ir ievērojami mazākas, salīdzinot ar analogiskām vērtībām zemvirsmas un centrālajiem slāņiem (abas pēdējās ir ļoti tuvas). Tomēr magnētiskie momenti zemvirsmas un centrālajā slānī ievērojami atšķiras. Mēs esam parādījuši arī ievērojamu atomu lādiņu vērtību novirzi no formālo lādiņu vērtībām (tās izraisa kovalentais ieguldījums U-N saitē).



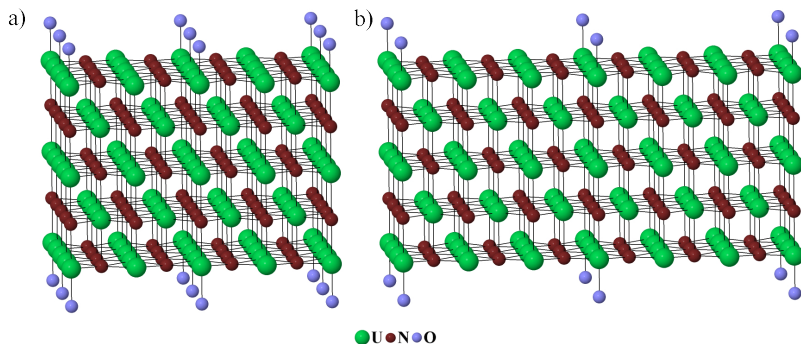
## 8. O adsorbcijas un migrācijas modelēšana uz UN bezdefektu virsmas

### 8.1. Atomāra skābekļa adsorbcija

#### 8.1.1. Modelis un teorētiskie pamati

Lai modelētu O atoma adsorbciju bez spina relaksācijas, tika izmantotas 5-slāņu plātnes ar  $2 \times 2$  superšūnām gan PW aprēķiniem, kurus veicām mēs, gan LCAO aprēķiniem, kurus izdarīja prof. R. Evarestova grupa [P2]. 5-slāņu un 7-slāņu 3D plātnes ar  $2 \times 2$  un  $3 \times 3$  superšūnām tika lietotas PW aprēķiniem ar spina relaksāciju. Lai samazinātu nepieciešamo skaitļošanas jaudu, esam izmantojuši simetrisko divpusējo skābekļa adatomu izvietojumu (8.1. att.), tāpat kā to darījām vakanču aprēķinos.

Tikai UN feromagnētiskais stāvoklis tika apskatīts šajā pētījumā kā enerģētiski izdevīgāks zemu temperatūru aprēķinos. UN tilpuma aprēķinos tika izmantots magnētiskais moments uz U atomiem, vienāds ar  $\sim 1 \mu_B$ , CRYSTAL visiem aprēķiniem un VASP aprēķinu daļai esam veikuši pilnā spina fiksāciju. Tādējādi kopējais magnētiskais moments piecu slāņu plātnē ar  $2 \times 2$  superšūnu (kas satur 20 U un N atomus) tika nofiksēts uz  $20 \mu_B$ .



**8.1. attēls.** O/UN(001) interfeisa modelis: divpusēja periodiska O atomu adsorbcija virs  $U_{\text{surf}}$  atomiem ar 0.25 ML (a) un 0.11 ML (b) defektu koncentrāciju

Adsorbētā skābekļa atoma ( $O_{\text{ads}}$ ) saites enerģija  $E_{\text{bind}}$  tika aprēķināta attiecībā pret brīvo O atomu:

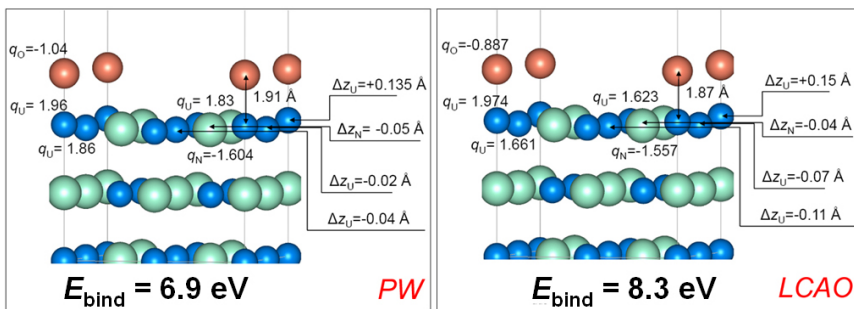
$$E_{\text{bind}} = \frac{1}{2} (E^{\text{UN}} + 2E^{\text{O}_{\text{triple}}t} - E^{\text{O/UN}}), \quad (8.1.1.)$$

kur  $E^{\text{O/UN}}$  ir pilnā enerģija relaksētajai O/UN(001) plātnei ar  $O_{\text{ads}}$  novietojumu virs plātnes N vai U ārējā slāņa joniem,  $E^{\text{UN}}$  ir relaksētās UN plātnes enerģija, un  $E^{\text{O}_{\text{triple}}t}$  ir O atoma pilnā enerģija pamatstāvoklī (tripleta stāvoklī). Brīvā O atoma PAW aprēķiniem

tika izmantots skābekļa 3D periodiskais izvietojums kubiskajā kastē ar  $\sim 20 \text{ \AA}$  šķautni. Reizinātājs  $\frac{1}{2}$  pirms iekāvam parādās, jo substrāts tiek modelēts, lietojot plātnes modeli, kam ir divas līdzvērtīgas virsmas, un  $O_{\text{ads}}$  ir novietoti simetriski attiecībā pret virsmām.

### 8.1.2. Atomārās adsorbcijas bez spina relaksācijas PW un LCAO aprēķinu salīdzinājums

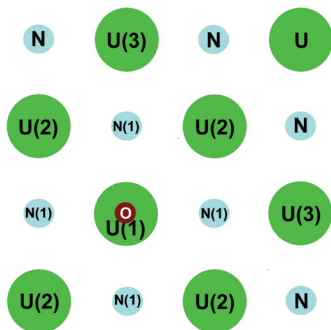
VASP un CRYSTAL aprēķinu attiecīgie rezultāti, kas balstās uz divām ļoti atšķirīgām pieejām, uzrāda labu kvalitatīvu saskaņu starp O adatoms īpašībām virs virsmas U atomiem (8.2. att.): saites enerģijai (3D plātnes modeļi parasti novērtē šo parametru par zemu, jo blakus polarizētās plātnes atgrūžas), atomu nobīdei un efektīvajiem lādiņiem (kurus aprēķina, izmantojot ļoti atšķirīgas Mallikena (LCAO) un Badera (PAW) procedūras).



**8.2. attēls.** Ar PW un LCAO metodi aprēķinātās saites enerģija ( $E_{\text{bind}}$ ), attālums starp O un virsmas U katjonu ( $d_{\text{O-U}}$ ), efektīvais atomu lādiņš ( $q$ ) un U un N atomu vertikālā ( $\Delta z$ ) nobīde no virsmas plaknes situācijā, kad adatoms ir adsorbēts virs virsmas U atoma

### 8.1.3. Saites enerģijas, lādiņu un struktūras relaksācijas PW aprēķini

Tā kā UN savienojuma ķīmiskā saite ir metāliski kovalenta, mēs sagaidām augstu  $O_{\text{ads}}$  tieksmi pie UN(001) substrāta. O adatomu saites enerģija ir daudz tuvāka pie saites enerģijām regulārajiem O/Al(111) vai O/Al(001) metāliskajiem interfeisiem ( $\sim 10 \text{ eV}$ ) [79] nekā pie saites enerģijas O/SrTiO<sub>3</sub>(001) pusvadītāja interfeisam (ar divām iespējamām SrO- vai TiO<sub>2</sub>- terminācijām) ( $\sim 2 \text{ eV}$ ) [80]. Patiešām, VASP aprēķinos mēs ieguvām saites enerģijas, vienādas ar 6.9–7.6 un 5.0–5.7 eV O adatomiem virs virsmas U vai N joniem, kopā ar 0.5–1.2  $e$  lādiņu pārnese no virsmas uz O adatomu (8.1. un 8.2. tab.). Pozitīvi lādētais virsmas U atoms iet uz āru adsorbētā O atoma virzienā (8.4. att.), savukārt konfigurācijai ar O adatomu virs N atoma pēdējais stipri nobīdās no adsorbētā O atoma uz plātnes iekšu, pateicoties N un O savstarpējai atgrūšanai.



### 8.3. attēls.

Shematisks modelis: O atoms, kas adsorbēts virs virsmas U atoma. Ar numuriem ir sanumurēti neekvivalentie virsmas atomi, kas aprakstīti 8.1. un 8.2. tabulā

**8.1. tabula.** Aprēķinātās vērtības saites enerģijai ( $E_{bind}$ ), attālumam no O līdz U virsmas atomam ( $d_{O-U}$ ), efektīvajiem atomu lādiņiem uz atomiem ( $q$ ) un vertikālajiem U un N atomu pārvietojumiem no virsmas plaknes ( $\Delta z$ )<sup>a</sup> O adatomā pozīcijai virs  $U_{surf}$ .  $q$  vērtības virsmas atomiem, iegūtas 5-slāņu bezdefektu (7-slāņu) plātnēm, bez spina relaksācijas ir vienādas ar  $+1.66(+1.72)$   $e U_{surf}$  atomam un  $-1.63(-1.64)$   $e N_{surf}$  atomam, savukārt aprēķinos ar spina relaksāciju vērtības ir vienādas ar  $+1.68(+1.74)$   $e U_{surf}$  atomam un  $-1.65(-1.67)$   $e N_{surf}$  atomam [P4]

Modelis	$E_{bind}^b$ eV	$q_O^b$ e	$q_{U(1)}^b$ e	$q_{U(2)}^b$ e	$q_{U(3)}^b$ e	$q_{N(1)}^b$ e	$d_{O-U}^b$ Å	$\Delta z_{U(1)}^b$ Å	$\Delta z_{U(2)}^b$ Å	$\Delta z_{U(3)}^b$ Å	$\Delta z_{N(1)}^b$ Å
$2 \times 2$ , 5 slāņi ar nerelaksēto spinu	6.9	-1.04	1.96	1.86	1.83	-1.60	1.91	+0.135 <sup>a</sup>	-0.02	-0.04	-0.05
$2 \times 2$ , 5 slāņi	7.57	-1.08	2.09	1.82	1.84	-1.63	1.88	+0.16	+0.025	+0.003	-0.09
$2 \times 2$ , 7 slāņi	7.51	-1.08	2.19	1.78	1.78	-1.64	1.89	+0.17	+0.03	-0.02	-0.09
$2 \times 2$ , 7 slāņi N vakances tuvumā	7.58	-1.08	1.84	1.50	1.48	-1.61 <sup>*</sup> -1.61 <sup>^</sup>	1.88	+0.14	+0.01	-0.02	-0.09 <sup>*</sup> -0.08 <sup>^</sup>
$3 \times 3$ , 5 slāņi	7.59	-1.09	2.13	1.80	1.74	-1.62	1.88	+0.16	+0.01	-0.01	-0.10
$3 \times 3$ , 7 slāņi	7.57	-1.09	2.13	1.78	1.79	-1.62	1.88	+0.16	+0.01	-0.01	-0.09
$3 \times 3$ , 7 slāņi N vakances tuvumā	7.59	-1.09	1.86	1.47 <sup>*</sup>	1.38 <sup>*</sup>	-1.61 <sup>*</sup> -1.61 <sup>^</sup>	1.88	+0.10	-0.025 <sup>*</sup>	-0.06 <sup>*</sup>	-0.12 <sup>*</sup> -0.11 <sup>^</sup>
LCAO <sup>b</sup>	8.3	-0.89	1.97	1.66	1.62	-1.56	1.87	+0.15 <sup>b</sup>	-0.07	-0.11	-0.04

<sup>a</sup> plus zīme atbilst atoma nobīdei virzienā no virsmas ārpusi

<sup>\*</sup> ^ O atoma adsorbēcija sistēmā, kurā eksistē N vakance, noved pie citu N atomu neekvivalences (8.10a att.),

<sup>b</sup> LCAO aprēķini, kurus veica prof. R. Evarestova grupa, izmantojot CRYSTAL-2006 programmu.

8.1. un 8.2. tabula skaidri parāda, ka  $O_{ads} - U_{surf}$  saites joniskums un efektīvie lādiņi ir nedaudz lielāki spin-polarizētajos aprēķinos (šis efekts ir mazāk izteikts  $O_{ads} - N_{surf}$  saitei, kurai esam ieguvuši tikai nelielu pieaugumu  $|q_{N}|$  lielumiem). Struktūras relaksācijas nobīdes ir arī nedaudz lielākas spin-polarizētajos aprēķinos. Saites enerģijas starp adsorbēto O un U/N atomiem ir par  $\sim 0.6-0.7$  eV lielākas aprēķiniem ar spina relaksāciju, salīdzinot ar analogiskiem aprēķiniem bez spina relaksācijas. Ja mēs novērtējam saites enerģiju O adatomam uz defektīvas virsmas N vakances tuvumā, izmantojot formulu

$$E_{bind} = \frac{1}{2} \left( E^{UN(N_{vac})} + 2E^{O_{triplet}} - E^{O(UN(N_{vac}))} \right), \quad (8.1.2.)$$

kur  $E^{UN(N_{vac})}$  ir pilnā enerģija defektīvajam N vakanču saturošam UN substrātam, savukārt  $E^{UN(N_{vac})}$  ir pilnā enerģija adsorbētajiem skābekļa atomiem virs defektīvā substrāta, tad vērtības, kas ir aprēķinātas, izmantojot vienādojumus (8.1.1. un 8.1.2.), ir gandrīz tādas pašas.

**8.2. tabula.** Aprēķinātie parametri O atomam, adsorbētam virs  $N_{surf}$  atoma<sup>a</sup> (sk. tabulas virsrakstu un zemteksta piezīmes)

Modelis	$E_{bind}$ <sup>p</sup> eV	$q_O$ <sup>p</sup> e	$q_{N(1)}$ <sup>p</sup> e	$q_{N(2)}$ <sup>p</sup> e	$q_{N(3)}$ <sup>p</sup> e	$q_{U(1)}$ <sup>p</sup> e	$d_{O-N}$ <sup>p</sup> Å	$\Delta z_{N(1)}$ <sup>p</sup> Å	$\Delta z_{N(2)}$ <sup>p</sup> Å	$\Delta z_{N(3)}$ <sup>p</sup> Å	$\Delta z_{U(1)}$ <sup>p</sup> Å
2 × 2, 5 slāņi ar nerelaksēto spinu	5.0	-1.20	-1.44	-1.56	-1.59	1.805	2.19	-0.64	+0.065	+0.06	+0.10
2 × 2, 5 slāņi	5.52	-1.17	-1.48	-1.68	-1.68	1.86	2.19	-0.69	+0.03	+0.05	+0.13
2 × 2, 7 slāņi	5.58	-1.17	-1.48	-1.63	-1.67	1.86	2.21	-0.715	+0.03	+0.03	+0.12
3 × 3, 5 slāņi	5.57	-1.18	-1.51	-1.67	-1.68	1.89	2.20	-0.70	+0.01	+0.01	+0.13
3 × 3, 7 slāņi	5.65	-1.18	-1.51	-1.69	-1.65	1.89	2.22	-0.73	+0.01	+0.02	+0.12

<sup>a</sup> U un N jonu pozīcijas ir samainītas, salīdzinot ar tām, kas ir parādītas 8.3. attēlā.

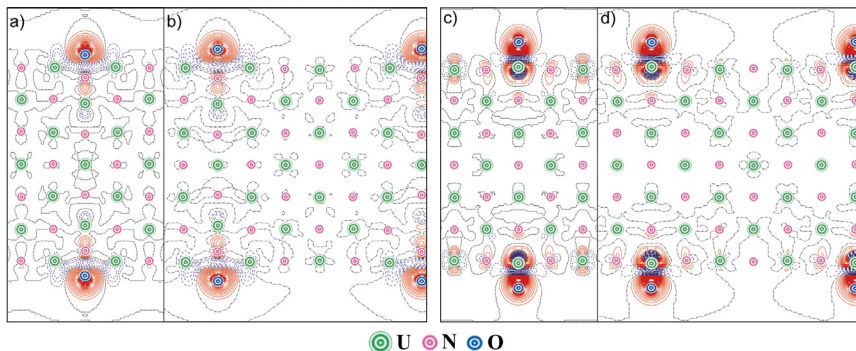
### 8.1.4. Elektronisko īpašību analīze

Elektronisko lādiņu blīvuma pārdalīšanās, kas saistīta ar O atoma adsorbēciju virs  $N_{surf}$  vai  $U_{surf}$  atomiem uz UN(001) virsmas, ar spina relaksāciju ir parādīta 8.4. attēlā. Elektronisko lādiņu pārdalīšanās starpības diagramma  $O_{ads}$  abām konfigurācijām apstiprina, ka skābekļa adatoms veido spēcīgu saitī ar  $U_{surf}$  atomu, kuru var uzskatīt par viencentru adsorbācijas kompleksu (8.4.c, 8.4.d att.).

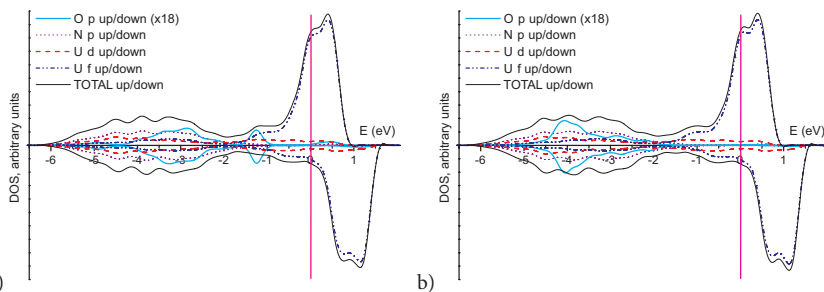
O adatomam virs  $N_{surf}$  atoma veidojas daudzcentru adsorbācijas komplekss, kas ietver četrus virsmas U kaimiņatomus (8.4.a, 8.4.b att.). Kā izriet no 8.2. tabulas, šie virsmas atomi dod lielu ieguldījumu O atoma augstajai saites enerģijai virs  $N_{surf}$ . Spēcīgas ķīmiskās saites veidošanās O atomam ar  $U_{surf}$  izraisa spēcīgu anizotropu elektronisko lādiņu pārdali, tādējādi norādot uz ievērojamu urāna  $f$  un  $d$  elektronu ieguldījumu ķīmiskajā saitē. Elektroniskā blīvuma pārdalīšanās diagrammas liecina par to, ka  $U_{surf}$  atomi ekranē kaimiņatomu iedarbību nākamajās koordinācijas sfērās daudz labāk nekā  $N_{surf}$  atomi. Lietojot 7-slāņu 3 × 3 superšūnas, mēs varam izvairīties no ierobežota plātnes izmēra efekta ietekmes.

$O_{ads}$  adsorbēcija virs virsmas N vai U atomiem UN(001) noved pie specifiskas skābekļa joslas (8.5. att.) parādīšanās stāvokļa blīvuma (DOS) funkcijā, salīdzinot ar DOS grafiku ideālajai UN(001) virsmai (6.2. att.). Skābekļa adsorbēcijai virs  $U_{surf}$  O(2p) stāvokļi pārklājas ar  $U_{surf}$ (6d) un ar  $U_{surf}$ (5f) stāvokļu labi izteikto asti  $N_{surf}$ (2p) stāvokļu valences zonā (-2 līdz -4 eV). Tas vēlreiz norāda uz spēcīgu skābekļa ķīmisko saitī (hemisorbēciju) ar  $U_{surf}$  atomu, tipisku metāliskajām virsmām. Tomēr, ja O atrodas virs  $N_{surf}$  tad  $U_{surf}$ (5f) stāvokļu ieguldījums šajā enerģiju diapazonā samazinās, jo  $N_{surf}$ (2p) stāvokļi ir ievērojami

nobīdīti uz mazāko enerģiju pusi sakarā ar  $N_{\text{surf}}$  atoma atgrūšanos no negatīvi uzlādēta O adatoms.



**8.4. attēls.** 2D šķērsriezums elektronisko lādiņu blīvuma pārdalīšanai  $\Delta\rho(r)$  O atomiem, adsorbētiem virs (i)  $N_{\text{surf}}$  atomiem ar  $2 \times 2$  (a) vai  $3 \times 3$  (b) superšūnu, kā arī virs (ii)  $U_{\text{surf}}$  atomiem ar  $2 \times 2$  (c) un  $3 \times 3$  (d) superšūnu 7-slāņu UN(001) plātnēm. Funkcija  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  ir definēta kā kopējais elektroniskais blīvums interfeisam, kas satur adsorbētus O atomus, minus blīvumi pamatnei un adsorbētajiem O atomiem ar ģeometriju, kas sakrīt ar O/UN interfeisa ģeometriju. Nepārtraukta (sarkana) un pārtraukta (zila) izolīnija atbilst attiecīgi pozitīvam un negatīvam elektroniskam blīvumam. Pārtraukta melna līnija atbilst nulles līmenim



**8.5. attēls.** Kopējais un projicētais DOS O atomiem, adsorbētiem virs UN(001) substrāta ar 7-slāņu superšūnu un  $3 \times 3$  periodiskumu: a) adsorbcija virs N atoma, b) adsorbcija virs U atoma. Atsevišķu enerģijas līmeņu konvolūcija tika veikta, izmantojot Gausa funkcijas ar pusplatumu, vienādu ar 0.2 eV

### 8.1.5. Salīdzinājums skābekļa adsorbcijai virs UN(001) un UN(110) virsmas

Mēs arī aprēķinājām saites enerģiju skābekļa adatoms adsorbcijai virs UN(110) virsmas (8.3. tab.). Esam atraduši šiem rezultātiem kvalitatīvu līdzību O adsorbcijai uz (001) virsmas. Abām virsmām skābekļa saites enerģijas virs U atomiem ir lielākas

salīdzinājumā ar adsorbciju virs N atomiem (par  $\sim 1.9$  eV (001) virsmai un par  $\sim 2.1$ – $2.2$  eV (110) virsmai). Turklāt virsmas superšūnas palielināšana no  $2 \times 2$  līdz  $3 \times 3$  noved pie saites enerģijas nelielas palielināšanās. Skābekļa saites enerģijas (110) virsmai ir par  $\sim 0.1$ – $0.4$  eV lielākas, salīdzinot ar vērtībām (001) virsmai. Augstākas  $E_{bind}$  vērtības (110) virsmai var izskaidrot ar lielāku attālumu starp virsmas adatomiem uz (110) virsmas, kā rezultātā samazinās adsorbētā skābekļa mijiedarbība ar visiem citiem atomiem, izņemot apakšā novietotos U vai N atomus.

**8.3. tabula.** Aprēķinātās saites enerģijas ( $E_{bind}$ , eV) skābekļa adsorbcijai virs UN (001) un (110) virsmas

Slāņu skaits un superšūnas izmērs		Virš U atoma	Virš N atoma
		Saites enerģija, eV	Saites enerģija, eV
(001)	$7, 2 \times 2$	7.51	5.58
	$7, 3 \times 3$	7.57	5.65
(110)	$7, 2 \times 2$	7.90	5.73
	$7, 3 \times 3$	7.91	5.99

### 8.1.6. Atomāra skābekļa adsorbcija: kopsavilkums

Tāpat rezultāti par atsevišķu skābekļa atomu mijiedarbību ar UN virsmu, prezentēti 8.1. apakšnodaļā, demonstrē stipras UN virsmas hemisorbcijas īpašības, kas ir tipiskas metāliskām virsmām. Lieliskā kvalitatīvā saskaņa starp rezultātiem, kuri iegūti ar divu dažādu pirmo principu metodes palīdzību, palielina UN modeļēšanas ticamību. O atoms virs  $U_{surf}$  atoma veido viencentru kompleksu ar apakšnovietotu  $U_{surf}$  atomu, savukārt skābekļa adsorbcija virs  $N_{surf}$  atoma noved pie virsmas kompleksa veidošanās, un tas sastāv no  $N_{surf}$  un četriem kaimiņu  $U_{surf}$  atomiem.

## 8.2. Molekulārā skābekļa adsorbcija

### 8.2.1. Modelis un teorētiskais pamatojums

Rezultāti, kas tika analizēti 8.1. nodaļā un referencē [P2], skaidri norāda uz UN virsmas metālisko raksturu. Šajā apakšnodaļā mēs apskatījām molekulārā skābekļa mijiedarbību ar ideālo UN(001) virsmu [P3]. Rodas šādi galvenie jautājumi: vai  $O_2$  molekulas disociācija uz virsmas ir enerģētiski iespējama; kāds novietojums ir optimāls molekulas adsorbcijai; un vai disociācija var notikt spontāni, bez enerģijas barjeras, līdzīgi citām metāliskajām virsmām, piemēram, Al [79].

Molekulārās adsorbcijas aprēķini tika veikti, izmantojot nofiksēto pilno spinu, vienādu ar  $1 \mu_B$  katram U atomam. Skābekļa molekulas hemisorbcijas modeļēšanai mēs izmantojām 5-slāņu superšūnu ar  $2 \times 2$  virsmas vektoru paplašinājumu (kas satur 20 U un 20 N atomus). Periodiska adsorbāta sadalījums atbilst molekulārajam pārklājumam, vienādam ar 0.25 no ML (vai O atomu pārklājumam, vienādam ar 0.5 no ML). Lai samazinātu skaitļošanas pūles, vēlreiz izmantojām simetrisko divpusējo skābekļa molekulu izvietošanu. Saites enerģija  $E_{bind}$  uz skābekļa atoma adsorbētā molekulā ( $O_2$ )<sub>ads</sub> tika aprēķināta šādi:

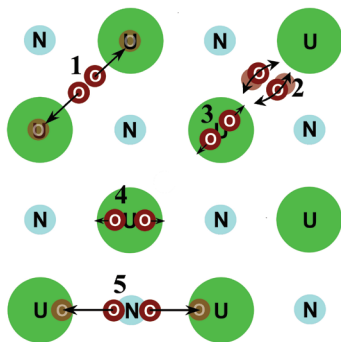
$$E_{bind} = \frac{1}{4} (E^{UN} + 2E^{O_2} - E^{O_2/UN}), \quad (8.2.1.)$$

kur  $E^{O_2/UN}$  ir pilnā enerģija pilnīgi relaksētai  $O_2/UN(001)$  plātnei ar  $(O_2)$  molekulas dažādām pozīcijām virs substrāta (ar molekulas centru virs attiecīgajām virsmas pozīcijām, tas ir parādīts 8.7. attēlā), savukārt  $E^{O_2}$  un  $E^{UN}$  ir kopējas enerģijas izolētajai skābekļa molekulai tripleta pamatstāvoklī un relaksētajai UN plātnei. Koefficients 1/4 pirms iekavām, līdzīgi atomārās adsorbcijas aprēķiniem, parādās tādēļ, ka substrāts tiek modelēts, izmantojot plātņi, kas satur divas ekvivalentas virsmas ar  $(O_2)_{ads}$  molekulām, novietotām simetriski attiecībā pret plātnes virsmām, un katra molekula pirms un pēc disociācijas satur divus O atomus. Modelējot molekulāro adsorbciju, esam analizējuši dažādas  $O_2$  molekulu konfigurācijas tripleta stāvoklī virs UN(001) virsmas. Tika konstatēts, ka skābekļa molekulas vertikālās orientācijas virs virsmām N vai U joniem ir metastabils attiecībā uz molekulu pārorientēšanos uz horizontālo konfigurāciju, paralēlu virsmai. Mēs novērtējām molekulas saites enerģiju, izmantojot vienādojumu (8.2.1.), un disociācijas enerģiju molekulai (dažās konfigurācijās) vai, citiem vārdiem, starpību plātnei ar  $O_2$  molekulu pirms un pēc disociācijas, kad divi O atomi ir novietoti tripleta stāvoklī virs diviem tuvākajiem  $U_{surf}$  atomiem (8.4. tab.).

### 8.2.2. Spontānā disociācija

Mēs esam atraduši, kā  $O_2$  molekulas disociācija notiek spontāni divos gadījumos: (i) ja molekulas centrs atrodas iedobuma pozīcijā starp U atomiem vai (ii) virs N atoma ar molekulāro saiti, vērstu uz diviem tuvākajiem  $U_{surf}$  atomiem (1. un 5. konfigurācija 8.6. att.). Attiecīgās disociācijas enerģijas  $E_{diss}$  ir apkopotas 8.4. tabulā kopā ar citiem sistēmu raksturojošiem parametriem (atomu relaksācija un Badera lādiņu sadalījums). Ģeometrija un lādiņi 1. un 5. konfigurācijai pēc disociācijas (8.4. tab.) ir kvalitatīvi līdzīgi tiem, kas iegūti UN(001) virsmai, pārklātai ar hemisorbētiem O atomiem, piemēram, pēc disociācijas  $U_{surf}$  atomi zem skābekļa adatoms tiek nobīdīti uz augšu abām konfigurācijām (8.4. tab.). Tomēr, tā kā koncentrācija  $O_{ads}$  šajos aprēķinos ir divreiz lielāka, salīdzinot ar atomāro skābekļa adsorbciju [P2, 8.1. apakšnodaļā], dažas kvantitatīvas atšķirības rezultātiem, kas prezentēti 8.4. un 8.1. tabulā, skābekļa atomu adsorbcijai virs  $U_{surf}$  ir neizbēgamas. Piemēram, pēc  $O_2$  disociācijas divu adatomu, kas novietoti virs diviem tuvākajiem  $U_{surf}$  atomiem, atgrūšanās enerģija (1. konfigurācija) ir diezgan liela, ~ 0.7 eV.

Mēs atradām divas citas adsorbētā skābekļa molekulas konfigurācijas, kurām disociācija ir enerģētiski iespējama tikai ar enerģijas barjeru: (i) virs iedobuma pozīcijas, ja molekulārā saite ir vērsta uz tuvākajiem  $N_{surf}$  atomiem (2. konfigurācija 8.6. att.), un (ii) virs  $U_{surf}$  atoma (jebkādi molekulu orientācijai, piemēram, 3. un 4. konfigurācija 8.6. att.). 2. konfigurācijai mēs novērojām adsorbētās molekulas orientācijas nestabilitāti pret vieglo griešanu, līdz, piemēram, saišu virzībai uz  $U_{surf}$  atomiem ar tālāko disociāciju. 3. un 4. konfigurācija apraksta drīzāk metastabils  $UO_2$  kvazimolekulas, jo starp visiem trim atomiem ir spēcīgas saites (8.7.c att.), un attiecīgie  $U_{surf}$  atomi ir ievērojami nobīdīti uz augšu no to sākotnējās pozīcijas uz virsmas (8.4. tab.).  $(O_2)_{ads}$  molekulas disociācija 3. konfigurācijā ir enerģētiski iespējama tikai tad, ja tiks pārvarēta aktivācijas enerģijas barjera.



### 8.6. attēls.

Schematiskais attēls piecām dažādām adsorbētās molekulas horizontālām konfigurācijām uz UN virsmas: 1) virs iedobuma pozīcijas ar saitēm, vēršām uz tuvākajiem  $U_{\text{surf}}$  atomiem, 2) virs iedobuma pozīcijas ar saitēm, vēršām uz tuvākajiem  $N_{\text{surf}}$  atomiem, 3) virs  $U_{\text{surf}}$  atomiem ar saitēm, vēršām uz nākamjiem tuvākjiem virsmas  $U_{\text{surf}}$  atomiem, 4) virs  $U_{\text{surf}}$  atomiem ar saitēm, vēršām uz tuvākajiem  $N_{\text{surf}}$  atomiem, 5) virs  $N_{\text{surf}}$  atomiem ar saitēm, vēršām uz tuvākajiem  $U_{\text{surf}}$  atomiem. Mēs parādījām, ka spontāna molekulas disociācija var notikt, ja  $O_2$  molekula atrodas virs dobuma pozīcijas (1) vai virs  $N_{\text{surf}}$  atoma (5)

**8.4. tabula.** Aprēķinātās saites ( $E_{\text{bind}}$ , vienādojums (8.2.1.)) un disociācijas ( $E_{\text{diss}}$ ) enerģijas, ģeometrija ( $z$ ,  $\Delta z$ ) un Badera lādiņi ( $q$ ) skābekļa molekulas molekulāras un spontāni disociatīvas hemisorbcijas konfigurācijām uz UN(001) virsmas. Skaitļi iekavās atbilst konfigurācijām, kas ir parādītas 8.6. attēlā. Aprēķinātā saites enerģija brīvajai  $O_2$  molekulai tripleta stāvoklī ir 6.06 eV, un saites garums ir vienāds ar 1.31 Å (salīdziniet ar eksperimentālām vērtībām, vienādām ar 5.12 eV un 1.21 Å) [81]

	Pozīcija	$E_{\text{bind}}$ uz O atomu, eV	$z^a$ , Å	$E_{\text{diss}}$ eV	$q(O)$ , e	$q(U1^b)$ , e	$q(U2^c)$ , e	$q(N^d)$ , e	$\Delta z^e(U1)$ , Å	$\Delta z^e(U2)$ , Å	$\Delta z^e(N)$ , Å
iedobuma (1)	molekulārā adsorbēcija	3.03	1.893	-	-0.465	1.913	1.762	-1.533	-0.050	-0.050	0.025
	pēc disociācijas	6.04	1.957	3.01	-0.978	2.053	1.978	-1.577	0.075	0.068	-0.133
virš U	ar saiti uz tuvākajiem U atomiem (3)	4.00	2.18	-	-0.5905	2.042	1.836	-1.6065	0.176	-0.048	-0.096
	ar saiti uz tuvākajiem atomiem N (4)	4.18	2.14	-	-0.578	2.0485	1.827	-1.625	0.123	-0.051	-0.106
virš N (5)	molekulārā adsorbēcija	2.67	2.020	-	-0.5685	1.8675	1.832	-1.354	-0.050	-0.050	0.025
	pēc disociācijas	5.85	1.955	3.18	-0.979	2.115	1.876	-1.580	0.073	0.021	-0.201

<sup>a</sup>  $z$  ir augstums O atomiem virs nerelaksēta UN substrāta,

<sup>b</sup> U1 ir tuvākais virsmas  $U_{\text{surf}}$  atoms,

<sup>c</sup> U2 ir nākamais tuvākais  $U_{\text{surf}}$  atoms,

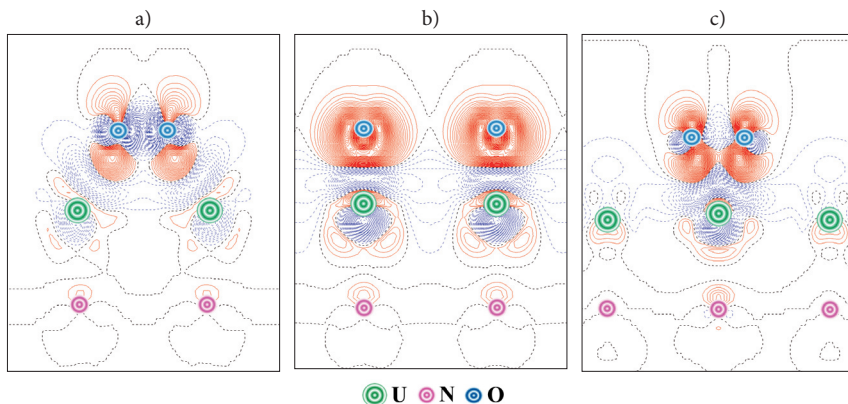
<sup>d</sup> N ir tuvākais  $N_{\text{surf}}$  atoms,

<sup>e</sup>  $\Delta z$  ir papildu vērtikalā nobīde virsmas atomiem attiecībā pret šo atomu pozīcijām bez adsorbētā skābekļa.



### 8.2.3. Adsorbētās molekulas elektroniskās īpašības

$O_2$  molekulas adsorbēcija (tripleta stāvokli) ir saistīta ar  $\sim 1 e$  lādiņu pārneši katrai molekulai no substrāta (8.4. tab.). 8.7. attēlā mēs analizējam elektronisko lādiņu pārdalīšanas starpību trim horizontāli orientētām ( $O_2$ )<sub>ads</sub> molekulas konfigurācijām uz virsmas: (a) molekulai, kura ir adsorbēta iedobuma pozīcijā (1. konfigurācija 8.6. att.), (b) molekulai, kura disociē no iepriekšējās konfigurācijas, un O adatomi atrodas virs tuvākajiem  $U_{surf}$  atomiem, (c) molekulai, kas ir adsorbēta virs  $U_{surf}$  atomiem (3. konfigurācija).

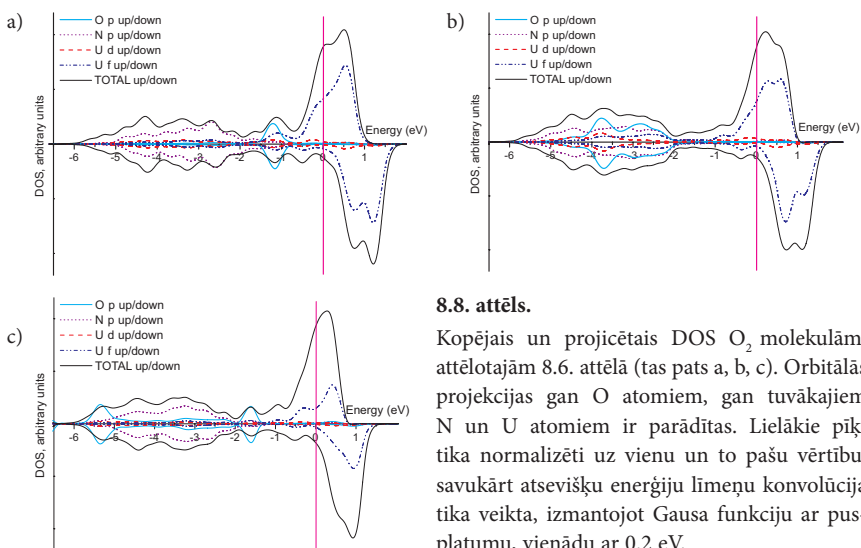


**8.7. attēls.** 2D šķēlums elektronu blīvuma pārdalījumam  $\Delta\rho(r)$  (pilnais interfeisa blīvums minus summa pamatnes elektroniskam blīvumam un adsorbata blīvumam ar attiecīgi optimizētu ģeometriju) (a)  $O_2$  molekulai virs dobuma pozīcijas ar saitēm, vērstām uz tuvākajiem  $U_{surf}$  atomiem, (b) pēc tās disociācijas 1. konfigurācijā (8.6. att.) ar O atomu virs  $U_{surf}$  atomiem un (c)  $O_2$  molekulai virs  $U_{surf}$  atoma 3. konfigurācijā (8.6. att.). Nepārtraukta (sarkana) un pārtraukta (zila) izolīnija atbilst attiecīgi pozitīvam un negatīvam elektroniskam blīvumam. Izoblīvumu pieaugums ir vienāds ar  $0.003 e a. u.^{-3}$

Spontāna  $O_2$  disociācija un tādējādi plūdena pāreja no (a) lādiņu pārdalīšanas uz (b) var tikt izskaidrota ar nepārtrauktiem elektroniskā blīvuma apgabaliem (8.7.a att.), kuri ir paralēli virsmai un kurus var uzskatīt par disociācijas kanāliem (analoģiski kanāliem, kurus var redzēt molekulārā skābekļa adsorbēcijā Al substrāta blīvuma kartēs [79]). Pēc disociācijas katrs O adatoms lādiņš palielinās par  $\sim 1 e$ , pārveidojot O jonu tripleta stāvokli (8.7.b att.). Apskatot 3. molekulāro konfigurāciju, var redzēt, ka šie disociācijas kanāli turpretī pārveidojas par disociācijas barjerām (8.7.c att.). Vienlaikus mēs novērojam ievērojami lielāku elektronisko blīvumu, kas liecina par to, ka veidojas līdzīgs  $UO_2$  molekulas komplekss ar spēcīgu saiti starp  $O_2$  molekulu un virsmas U atomu, virs kura atrodas adsorbētā skābekļa molekula. Tādējādi starpība starp elektroniskā blīvuma kartēm, kas ir atspoguļota 8.7.a un 8.7.c attēlā, var tikt izskaidrota ar dažādām disociācijas spējām  $O_2$  1. un 3. molekulas konfigurācijās (8.6. att.).

Tādām pašām adsorbēcijas konfigurācijām, kas tika apskatītas iepriekš, mēs esam uzzīmējuši pilno un projicēto elektronisko stāvokļu blīvumu (DOS) (8.8. att.). Molekulārā

adsorbcija šajās konfigurācijās noved pie specifisko skābekļa joslu parādīšanās, salīdzinot ar skābekļa adatomu adsorbciju virs UN virsmas (8.5. att.) un N atomu aizvietošanu ar O atomiem UN tilpumā [82]. Skābekļa adsorbcijai virs iedobuma pozīcijas (8.6.a att.) ir novērots O(2p) pīķis pie -1 eV, kas pārklājas ar U(5f) un U(6d) stāvokļu līmeņiem. Pēc O<sub>2</sub> disociācijas (8.7.b att.) šis pīķis pazūd un tiek aizstāts ar diviem plašajiem maksimumiem N(2p) valento stāvokļu zonā (no -2 līdz -5 eV), līdzīgiem DOSu skābekļa adatomu adsorbcijai virs UN(001) substrāta (8.5. att.). Dažas atšķirības ir novērojamas arī starp attiecīgajiem U(5f) un U(6d) pīķiem diapazonā virs -1 eV (8.8.a–8.8.c). Atšķirības varētu izskaidrot gan ar dažādu O un U atomu izkārtojumu šajās konfigurācijās, gan ar U stāvokļu jutīgumu pret skābekļa klātbūtni, kas tādējādi norāda un spēcīgo skābekļa ķīmisko sasaistīšanu (hemisorbciju).



### 8.8. attēls.

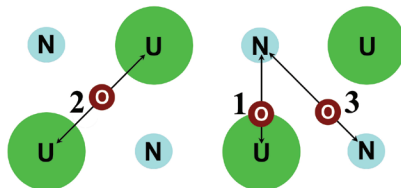
Kopējais un projicētais DOS O<sub>2</sub> molekulām, attēlotajām 8.6. attēlā (tas pats a, b, c). Orbitālās projekcijas gan O atomiem, gan tuvākajiem N un U atomiem ir parādītas. Lielākie pīķi tika normalizēti uz vienu un to pašu vērtību, savukārt atsevišķu enerģiju līmeņu konvolūcija tika veikta, izmantojot Gausa funkciju ar pusplatumu, vienādu ar 0.2 eV.

Ja skābekļa molekula atrodas virs U<sub>surf</sub> atoma (3. konfigurācija), tad U(5f) un U(6d) ieguldījumi enerģijas diapazonā virs -1 eV pavājinās, vienlaikus O(2p) ieguldījums pieaug, tādējādi palielinot pārklāšanos starp visiem trim stāvokļiem, un norāda uz UO<sub>2</sub> kvazimolekulāras saites veidošanos. Salīdzinot ar skābekļa molekulas adsorbciju virs iedobuma pozīcijas (8.8.a att.), mēs atkal novērojam lielāko O(2p) pīķi (pie -1.5 eV) un papildus to pašu O(2p) stāvokļa zemāko pīķi (pie -5.5 eV), kas ievērojami pārklājas ar U(5f) un U(6d) maksimumiem (8.8.c att.). Dažas analogijas ar šo ainu tika novērotas agrāk projicētās DOS O atomam, kas aizvietoja N atomu UN tilpumā [82]. Visās trīs DOS diagrammās (8.8. att.) būtiski nemainās platā josla, kas satur N(2p) projicētos stāvokļus. Tas norāda uz mazu N atomu lomu O<sub>2</sub> molekulas adsorbcijā uz UN(001) virsmas.

Var secināt, ka aprēķinu no pirmajiem principiem rezultāti skābekļa molekulu adsorbcijai uz ideālas UN(001) virsmas skaidri pierāda adsorbētā skābekļa spontānas disociācijas reālu iespēju, analogisku O<sub>2</sub> disociācijai virs „tradicionālajām” metāla virsmām.

### 8.3. O adatoma migrācijas trajektoriju modelēšana gar UN(001) virsmu

Mēs esam apskatījuši trīs skābekļa adatoma galvenos migrācijas ceļus pa UN(001) virsmu (8.9. att.): (i) 1. ceļš: starp pozīciju virs  $U_{\text{surf}}$  atoma uz pozīciju virs tuvākā  $N_{\text{surf}}$  atoma, (ii) 2. ceļš: starp divām pozīcijām virs  $U_{\text{surf}}$  kaimiņatomiem, (iii) starp divām pozīcijām virs  $N_{\text{surf}}$  kaimiņatomiem.



8.9. attēls. Dažādi skābekļa migrācijas ceļi pa UN(001) virsmu (skats no augšas)

8.5. tabula. Adsorbētā skābekļa saites enerģija  $E_{\text{bind}}$  dažādās pozīcijās virs UN plātnes (8.9. att.)

1. No pozīcijas virs $U_{\text{surf}}$ uz pozīciju virs $N_{\text{surf}}$ (1. migrācijas ceļš)				
<i>Superšūnas izmērs:</i>	2 × 2		3 × 3	
<i>Atomāro slāņu skaits:</i>	5	7	5	7
virs $U_{\text{surf}}$	7.57	7.51	7.59	7.57
¼ no U-N distances (vai 0.61 Å no U atoma)	7.39	7.39	-	-
½ no U-N distances (vai 1.22 Å no U atoma)	6.97	6.98	-	-
¾ no U-N distances (vai 1.83 Å no U atoma)	5.91	5.93	-	-
virs $N_{\text{surf}}$ (vai 2.43 Å no U atoma)	5.52	5.58	5.57	5.65
2. No dobuma pozīcijas (d. p.) uz pozīciju virs $U_{\text{surf}}$ (2. migrācijas ceļš)				
<i>Superšūnas izmērs:</i>	2 × 2		3 × 3	
<i>Atomāro slāņu skaits:</i>	5	7	5	7
virs d. p.	7.21	7.245	7.20	7.21
¼ no d. p.-U distances (vai 0.43 Å no d. p.)	7.23	7.255	-	-
½ no d. p.-U distances (vai 0.86 Å no d. p.)	7.32	7.33	-	-
¾ no d. p.-U distances (vai 1.29 Å no d. p.)	7.45	7.45	-	-
virs $U_{\text{surf}}$ (vai 1.72 Å no d. p.)	7.57	7.51	7.59	7.57
3. No dobuma pozīcijas (d. p.) uz pozīciju virs $N_{\text{surf}}$ (3. migrācijas ceļš)				
<i>Superšūnas izmērs:</i>	2 × 2		3 × 3	
<i>Atomāro slāņu skaits:</i>	5	7	5	7
virs d. p.	7.21	7.25	7.20	7.21
1/4 no d. p.-N distances (vai 0.43 Å no d. p.)	6.61	6.65	-	-
1/2 no d. p.-N distances (vai 0.86 Å no d. p.)	6.32	6.35	-	-
3/4 no d. p.-N distances (vai 1.29 Å no d. p.)	5.54	5.57	-	-
virs $N_{\text{surf}}$ (vai 1.72 Å no d. p.)	5.52	5.58	5.57	5.65

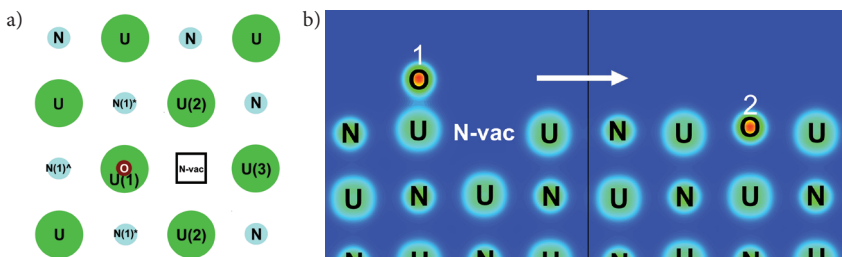
Saites enerģija  $E_{bind}$  skābekļa atomam, adsorbētam uz UN virsmas, ir definēta 8.1.1. apakšnodaļā. Lai samazinātu skaitļošanas laiku skābekļa adatomu aprēķiniem starppozīcijās, esam relaksējuši tikai plātnes atomu  $z$  koordinātas, fiksējot to  $x$  un  $y$  koordinātas. O atomu adsorbīcijai virs  $N_{surf}$  un  $U_{surf}$  atomiem plātnes kopējās ģeometrijas relaksācija tika veikta, lai kontrolētu simetrijas izmaiņas, kas ir radušās laterālas mijiedarbības dēļ. Rezultāti, kas iegūti visiem adatomu migrācijas ceļiem, plātņu dažādiem biezumiem un superšūnas izmēriem, ir sistematizēti 8.5. tabulā. Šajā tabulā ir apkopotas saites enerģiju vērtības, kas aprēķinātas O adatomu migrācijas trajektorijām gar perfekto UN(001) substrātu (8.9. att.). Mēs aprēķinājām piecas  $O_{ads}$  pozīcijas gar migrācijas trajektorijām UN(001) plātnes  $2 \times 2$  superšūnai un divas pozīcijas  $3 \times 3$  superšūnai. Abos gadījumos tika optimizēta visizdevīgākā migrācijas trajektorija, kas savieno pozīciju virs tuvākajiem virsmas U atomiem un iedobuma vietām starp tiem (2. trajektorija). Enerģijas barjeras ir vienādas ar 0.36 eV (5-slāņu plātne) un 0.26 eV (7-slāņu plātne). Enerģijas barjeras divām pārējām migrācijas trajektorijām ir ievērojami lielākas (1.93–2.05 eV 1. trajektorijai un 1.31–1.69 eV 3. trajektorijai, 8.9. att.).

Tātad mēs novērojām diezgan lielu  $O_{ads}$  atomu kustīgumu pa virsmu salīdzinoši zemo migrācijas barjeru dēļ.

## 9. O atomu migrācija un iekļaušana UN(001) defektīvā virsmā

### 9.1. O adatoms zemo barjeru iekļaušana no pozīcijas virs $U_{\text{surf}}$ atoma uz $N_{\text{surf}}$ vakanci

Lai saprastu sākotnējo adatoms iekļaušanās mehānismu virsējā UN(001) slānī, ir jāprecizē gan enerģētiskās, gan strukturālās iespējas  $O_{\text{ads}}$  migrācijai gan virs šāda ideālā, gan arī defektīvā substrāta. Lai novērtētu skābekļa adatomu kustīgumu uz UN(001) virsmas, esam veikuši virkni aprēķinu no pirmajiem principiem ar spina relaksāciju.



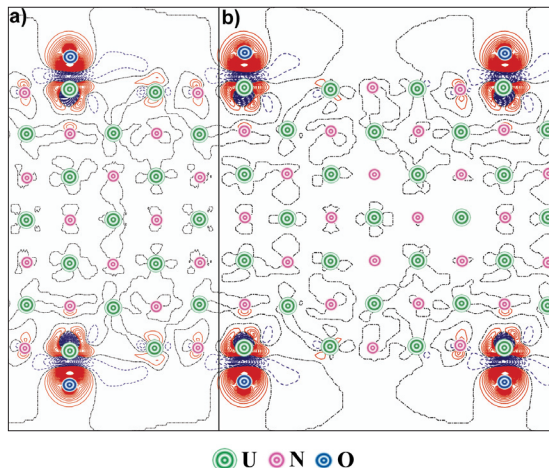
**9.1. attēls.** Skats no augšas (a) un šķērsgrīzums (b) virsmas modelim, kuru izmanto skābekļa atoma zemu barjeru iekļaušanas modelēšanai no sākotnējās pozīcijas (1) virs  $U_{\text{surf}}$  atoma (pa kreisi) uz tuvāko eksistējošo  $N_{\text{surf}}$  vakanci (2). Ar dažādiem numuriem tika sanumurēti neekvivalentie virsmas atomi skābekļa adsorbcijas gadījumā N vakances tuvumā (8.3. att.)

Kā izriet no mūsu aprēķiniem, O atoms, adsorbēts virs  $U_{\text{surf}}$  atoma virsmas N vakances tuvumā, var tikt tajā satverts (9.1. att.) pēc zemas enerģijas barjeras pārvēršanas ( $\sim 0.5$ – $1$  eV). Mēs aprēķinājām enerģijas ieguvumu šādai skābekļa adatoms pārejai, izmantojot formulu

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left( E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{in}}N_{\text{vac}})} - E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{atop}}U)} \right), \quad (9.1.1.)$$

kur  $E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{in}}N_{\text{vac}})}$  ir pilna enerģija superšūnai, kas satur O atomu N vakancē (2. pozīcija, kura ir parādīta 9.1. att.), un  $E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{atop}}U)}$  ir pilna enerģija superšūnai ar O atomu, adsorbētu virs  $U_{\text{surf}}$  atoma, kas ir novietots eksistējošas N vakances tuvumā (1. pozīcija).  $E_{\text{tot}}^{\text{O}/\text{UN}(N_{\text{vac}})}$  aprēķiniem mēs nofiksējām  $x$  un  $y$  skābekļa horizontālās koordinātas, lai novērstu O adatoms migrāciju. Reizinātais  $\frac{1}{2}$  vienādojumā (9.1.1.) parādās sakarā ar adsorbēto vai vakancē iekļauto skābekļa atoma simetrisko izvietojumu. Salīdzinot  $E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{in}}N_{\text{vac}})}$  vērtību (kas ir iegūta adatoms migrācijai no stāvokļa virs  $U_{\text{surf}}$  atoma uz vakanci) ar  $E_{\text{tot}}^{\text{UN}(O_{\text{in}}N_{\text{vac}})}$ , kad O adatoms tieši tiek iekļauts iepriekš eksistējošā vakancē (9.2. apakšnodaļa), mēs atradām, ka starpība nepārsniedz  $0.01$  eV. Aprēķinātais enerģijas ieguvums ( $\Delta E_g$ ) attiecībā uz pāreju no 1. pozīcijas uz 2. pozīciju (kā parādīts 9.1. att.) ir vienāds ar  $\sim 2$  eV katram skābekļa atomam ( $1.99$  eV  $2 \times 2$  7-slaņu superšūnai un  $1.94$  eV  $3 \times 3$  7-slaņu superšūnai).

9.2. attēlā elektronisko lādiņu pārdalījumu starpība skābekļa adsorbcijai virs  $U_{\text{surf}}$  atoma virsmas N vakances tuvumā tiek analizēta. Elektronisko lādiņu pārdalījumi plātnes iekšienē izskatās līdzīgi adsorbcijai virs  $U_{\text{surf}}$  atoma bez N vakances (8.4.c, d att.). Starp adsorbēto O atomu un eksistējošo N vakanci paralēli virsmai tika novēroti elektrostatiskie kanāli ar elektroniskā blīvuma trūkumu, kas ir vērsti skābekļa adatoms iekļaušanas virzienā uz N vakanci.



**9.2. attēls.** 2D šķēsgriezums elektronisko lādiņu blīvuma pārdalījumam  $\Delta\rho(r)$  O atomiem, adsorbētajiem virs  $U_{\text{surf}}$  atomiem virsmas N vakances tuvumā. Cita informācija ir aprakstīta 8.4. attēla parakstā

Tātad, no otras puses, mēs esam parādījuši zemas barjeras skābekļa adatoms iekļaušanas iespēju N vakancē no tuvākās adsorbcijas pozīcijas virs  $U_{\text{surf}}$  atoma.

## 9.2. Skābekļa iekļaušana virsmas vakancēs

### 9.2.1. Modelis un teorētiskais pamatojums

Viens no UN iespējamiem oksidācijas ceļiem ir oksinitrīdu veidošana tuvu UN virsmai [18]. Tādēļ ir ļoti svarīgi aprakstīt skābekļa mijiedarbību ar atsevišķām vakancēm. Kā zināms no literatūras, līdz šim liela uzmanība tika pievērsta primāro defektu (vakances un iekļaušanas piemaisījumi) statistiskajam un dinamiskajam īpašībām UN tilpumā [34], tie ietekmē degvielas kvalitāti izmantošanas un pārstrādes laikā. Atsevišķi no tukšo vakancu uzvedības tika apskatīta arī O atomu iekļaušana UN tilpuma vakancēs. Tika konstatēts, ka skābekļa atomu iekļaušana tilpuma N vakancēs ir enerģētiski labvēlīgāka, salīdzinot ar starpmezglu stāvokļiem [82]. Tomēr šķīdināšanas enerģijas rāda pretēju efektu. Lai iegūtu vairāk informācijas par nevēlamo UN oksidēšanās mehānismu, šajā apakšnodalā

un atsaucē [P5] uzmanība tika pievērsta skābekļa piemaisījumu iekļaušanai N un U vakancēs uz UN(001) virsmas.

Mūsu aprēķini UN virsmai tika veikti, izmantojot superšūnas ar  $2 \times 2$  un  $3 \times 3$  virsmas translācijas vektoru garumiem. N un U vakances, kuras aizņem skābeklis, tika novietotas 2D plātnēs, zemvirsmās un centrālajā slānī. Sakarā ar spoguļslāņa klātbūtni simetriskajā plātnē mēs izmantojām defektu divpusējo simetrisko izvietojumu, izņemot defektu centrālajā plāknē (spoguļplāknē), tādējādi samazinot nepieciešamo skaitļošanas resursu daudzumu. Spina magnētiskais moments tika relaksēts visos aprēķinos. Aprēķini tika veikti no sākumstāvokļa ar FM spinu sakārtojumu urāna apakšrēžģī.

### 9.2.2. Skābekļa iekļaušanas un šķīdināšanas enerģija

Enerģijas bilanci O atoma iekļaušanai vakancē var raksturot ar iekļaušanas enerģiju  $E_p$ , kuru ievieša Grims un Katlovs (*Grimes and Catlow*) [83] čaulu modeli  $\text{UO}_2$  kodolšķelšanās produktu aprēķiniem. O atomam, iekļautam N un U vakancēs, centrālajā atomu slānī

$$E_l = E^{\text{UN(O}_{-}\text{inc})} - E^{\text{UN(N/U}_{-}\text{vac})} - E^O \quad (9.2.1)$$

un N un U vakancēs virsmas vai zemvirsmas slānī

$$E_l = \frac{1}{2}(E^{\text{UN(O}_{-}\text{inc})} - E^{\text{UN(N/U}_{-}\text{vac})} - 2E^O). \quad (9.2.1b)$$

Šeit  $E^{\text{UN(O}_{-}\text{inc})}$  ir pilnā enerģija superšūnai, kas satur O atomu N vai U vakancē ( $E^{\text{UN(O}_{-}\text{inc})} < 0$ ),  $E^{\text{UN(N/U}_{-}\text{vac})}$  ir enerģija superšūnai ar neaizņemtajām (tukšām) vakancēm, un  $E^O$  ir puse no izolētas  $\text{O}_2$  molekulas tripleta stāvokļa pilnās enerģijas. To nosaka skābekļa ķīmiskais potenciāls pie 0 K. Šeit  $E_l$  vērtība raksturo enerģijas bilanci skābekļa iekļaušanai eksistējošās vakancēs, kur negatīvā enerģija norāda uz izdevīgu iekļaušanas procesu.

Lai ievērotu kopējo enerģijas bilanci, tajā skaitā vakances veidošanās enerģiju  $E_{form}$  bezdefektu plātnē, tika definēta šķīdināšanas enerģija [83]:

$$E_S = E_l + E_{form} \quad (9.2.2)$$

kur  $E_{form}$  ir N vai U vakances veidošanās enerģija plātnē, kas aprēķināta, izmantojot vienādojumu 7.1.1.a vai 7.1.1.b.

Ir vērts pieminēt, ka standarta O pseidopotenciāla izmantošana mūsu VASP aprēķinos dod  $\text{O}_2$  molekulas labu saites garumu 1.23 Å, tomēr ievērojami pārvērtē saites enerģiju (6.79 eV pret eksperimentālo vērtību 5.12 eV). Zinātniskajā literatūrā tika piedāvātas dažas korekcijas, kā novērst šo nopietno DFT trūkumu [84, 85]. Tādējādi defektu aprēķinātās veidošanās un šķīdināšanas enerģijas var koriģēt par  $\sim 1$  eV (šīs korekcijas ietekme tiek apskatīta turpmāk).

Aprēķinot O adatoms iekļaušanu N vakancē uz UN(001) virsmas, tika konstatēts, ka tā ir enerģētiski izdevīga, jo gan  $E_p$ , gan  $E_s$  vērtības ir strikti negatīvas (9.1. tab.). Tas sekmē N vakances rašanos un O atoma adsorbciju no gaisa.  $E_i$  samazinās par  $\sim 0.4$  eV (kļūst vairāk negatīva) plātnes iekšienē, salīdzinot ar ārējo slāni, savukārt  $E_s$  kļūst mazāks N vakancei virsmas slānī. Turpretī aprēķinātās  $E_i$  vērtības U vakancēm virsmās un centrālajā slānī ir tuvas nullei. Zemvirsmas slāni raksturo  $E_i$  vērtība, kas ir par  $\sim 1$  eV mazāka, salīdzinot ar virsmas un centrālo slāni. Mūsu rezultāti liecina par oksinītrīdu veidošanās svarīgumu. Tomēr  $E_s$  ir pozitīva un pieaug O atomiem, iekļautiem U vakancē plāksnes centrālajā slānī. Enerģijas 9.1. tabulā neietver korekcijas, kas tika apspriestas iepriekš O atomiem. Tomēr šādas korekcijas var radīt  $E_i$  (vai  $E_s$ ) palielināšanos par  $\sim 1$  eV un rezultātā dot vairāk pozitīvas  $E_i$  vērtības U vakancei. 9.1. tabula arī norāda, ka skābekļa atoma šķīdināšana ir enerģētiski labvēlīgāka virsējos slāņos, nevis plātnes iekšpusē. Superšūnas izmēram palielinoties ( $3 \times 3$  paplašinājums 9.1. tabulā), gan  $E_p$ , gan  $E_s$  vērtības samazinās, savukārt plātnes biezuma ietekme nav tik izteikta. Tomēr izrādās, ka U vakances ir daudz jutīgākas pret superšūnas izmēru, tas ir saistīts ar nevēlamo mijiedarbību starp periodiski atkārtotajiem defektiem. Šajā gadījumā  $E_i$  un  $E_s$  vērtības var samazināties vidēji par 0.15 eV.

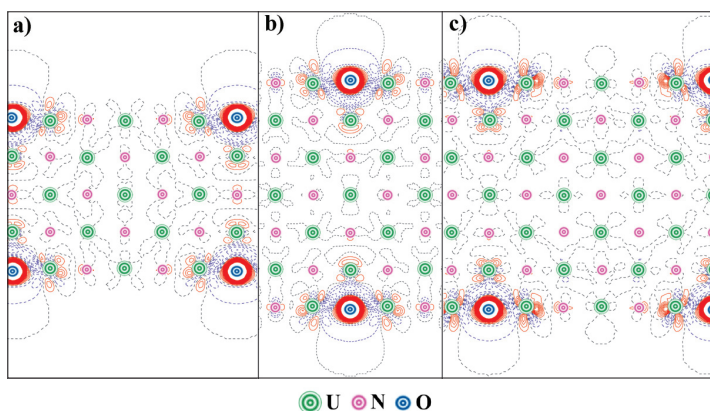
**9.1. tabula.** Iekļaušanās ( $E_i$ ) un šķīdināšanas ( $E_s$ ) enerģija (eV), vidējais U atomu magnētiskais spins  $\mu_{av}^U$  ( $\mu_B$ ), kā arī efektīvais lādiņš skābekļa atomiem ( $e$ ) O iekļaušanai U(001) virsmā. Atskaites stāvokļi iekļaušanas un šķīdināšanas enerģijas aprēķiniem tika izvēlēti kā ķīmiskais potenciāls O, N un U atomiem, kas aprēķināts attiecīgi  $O_2$ ,  $N_2$  molekulām un  $\alpha$ -U fāzei

Slānis	Superšūnas izmērs	Atomāro plakņu skaits plātnē	N vakance				U vakance			
			$E_i$ (eV)	$E_s$ (eV)	$\mu_{av}^U$ ( $\mu_B$ )	$q_{eff}$ ( $e^-$ )	$E_i$ (eV)	$E_s$ (eV)	$\mu_{av}^U$ ( $\mu_B$ )	$q_{eff}$ ( $e^-$ )
Virsmas	$2 \times 2$	5	-6.173	-2.473	1.65	-1.36	-0.339	1.120	1.16	-0.98
		7	-6.181	-2.476	1.49	-1.36	-0.855	0.583	1.36	-1.03
		9	-6.188	-2.479	1.41	-1.36	-0.943	0.493	1.31	-1.06
	$3 \times 3$	5	-6.122	-2.481	1.60	-1.37	-0.683	0.654	1.48	-1.05
		7	-6.126	-2.480	1.46	-1.36	-1.073	0.230	1.38	-1.08
Zemvirsmas	$2 \times 2$	5	-6.314	-2.068	1.64	-1.42	-1.856	1.284	1.66	-1.10
		7	-6.419	-2.090	1.49	-1.40	-1.823	1.297	1.45	-1.10
		9	-6.417	-2.091	1.41	-1.40	-1.823	1.271	1.38	-1.10
	$3 \times 3$	7	-6.428	-2.093	1.46	-1.39	-2.012	1.000	1.43	-1.10
	Centrālais (spoguļ-)slānis	$2 \times 2$	7	-6.611	-2.180	1.47	-1.42	0.736	3.923	1.44
9			-6.608	-2.192	1.39	-1.38	0.669	3.838	1.38	-0.90
$3 \times 3$		7	-6.599	-2.182	1.45	-1.42	0.317	3.378	1.47	-0.94



### 9.2.3. Spinu blīvums un lādiņi pēc Badera

9.1. tabula ļauj mums analizēt arī U atomu vidējo spina blīvumu ( $\mu_{av}^U$ ) dažādas morfoloģijas defektivajām UN(001) virsmām, kurās ir iekļauti O atomi. Analoģiski UN defektīvām virsmām ar tukšām vakancēm [P4]  $\mu_{av}^U$  samazinās plātnēm ar lielāku slāņu daudzumu abiem vakanču veidiem (izņemot O atomu iekļaušanu U vakancē, kas atrodas virsmas slānī). Var arī redzēt, ka virsmas slānī  $\mu_{av}^U$  ir lielāki N vakancei, salīdzinot ar U vakanci.  $\mu_{av}^U$  zemvirsmās un centrālajā slānī ir līdzīgi abu vakanču veidiem. Interesanti, ka efektīvais lādiņš  $q_{eff}$  uz O atomiem ir arī augstāks N vakancēm plātnes iekšienē. Savukārt U vakancēm  $q_{eff}$  samazinās gandrīz par 0.3 e. Tas pats efekts ir novērots arī N kaimiņatomiem: efektīvais lādiņš ir mazāks, salīdzinot ar gadījumu, kad O atoms aizņem U vakanci. Vispārīga aina liecina par to, ka starp dažādiem saites veidiem sistēmā prevalē kovalentā saite.

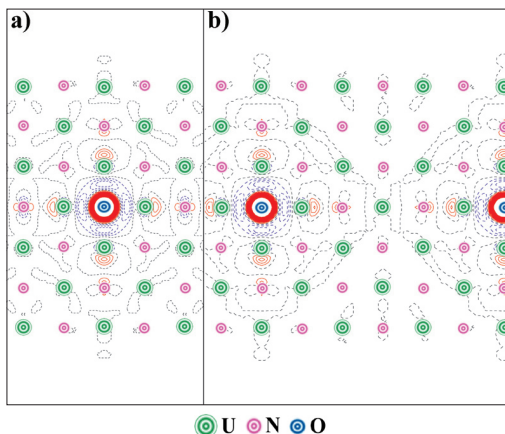


**9.3. attēls.** 2D šķēlums elektronu blīvuma pārdalījumam  $\Delta\rho(r)$  apkārt O atomiem, iekļautiem uz virsmas N vakancēm 5-slāņu un 7-slāņu UN(001) plātnē ar  $2 \times 2$  un  $3 \times 3$  superšūnu paplašinājumiem.  $\Delta\rho(r)$  ir definēta kā O saturošās virsmas kopīgais elektroniskais blīvums mīnus blīvums O atomiem attiecīgajās iekļaušanas pozīcijās un blīvums virsmai, kas satur N vakances tajās pašās pozīcijās. a) 5-slāņu plātne ar  $3 \times 3$  skābekļa iekļauto atomu periodiskumu, b) 7-slāņu plātne ar  $2 \times 2$  skābekļa iekļauto atomu periodiskumu, a)  $\Delta$  7-slāņu plātne ar  $3 \times 3$  skābekļa iekļauto atomu periodiskumu. Pārējās detaļas ir aprakstītas 8.4. attēla parakstā

### 9.2.4. Lādiņu pārdalījuma analīze: virsmas šūnas ierobežota izmēra efekti un superšūnas izmēra izvēle

Lielā defektu koncentrācija (25% superšūnas  $2 \times 2$  paplašināšanai 9.1. tabulā) izraisa dažus ierobežota izmēra efektus, kurus var ilustrēt, izmantojot 2D starpību elektroniskā blīvuma pārdalījumu  $\Delta\rho(r)$ . Šie attēli ir parādīti O atomiem, kas iekļauti N vakancēs virsmas (9.3. att.) un centrālajā slānī (9.4. att.). Divu simetriski novietotu defektu klātbūtne 5-slāņu plātnes iekšā izraisa to savstarpējo mijiedarbību (tas ir redzams

lādiņu pārdalīšanā pāri plātnei 9.3.a att.). Plātnes biezuma palielināšana samazina šo efektu (9.3.c att.). Ja superšūnas izmērs samazinās ( $2 \times 2$  paplašinājums 9.3.b att.), ir novērojams papildu elektronu blīvums starp defektiem paralēli virsmas slānim, ir līdzīgs efekts ir arī novērots elektroniska blīvuma pārdalījumam ap defektiem spoguļplaknēs (9.4. att.). Superšūnas lieluma ietekme šajā gadījumā ir līdzīga efektam, kas apspriests N vakances gadījumā. Tomēr U virsmas vakances gadījumā, salīdzinot ar N-vakanci, lielāka elektroniska blīvuma koncentrācija ir novērojama starp O atomu un N kaimiņatomiem zemvirsmas slāni. Tādējādi šajā gadījumā plātnes biezuma ietekmi arī nedrīkst novērtēt par zemu.

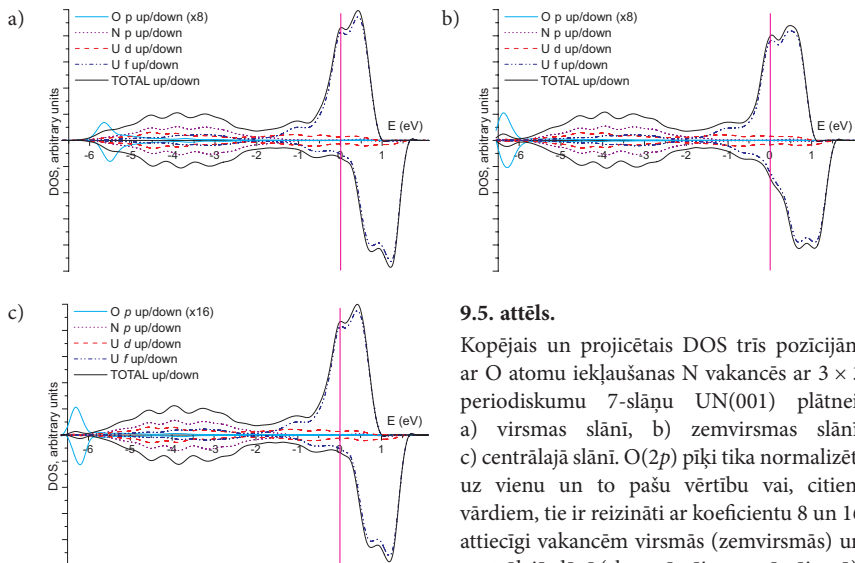


**9.4. attēls.** 2D šķērsriezums  $\Delta\rho(r)$  ap O atomiem, kas iekļauti N vakancēs 7-slāņa UN(001) centrālajā slānī ar (a)  $2 \times 2$  un (b)  $3 \times 3$  superšūnas paplašinājumiem. Cita informācija ir dota 9.3. attēla parakstā

### 9.2.5. Iekļautā skābekļa elektronisko stāvokļu blīvums (DOS)

9.5. attēlā kopējais un projicētais stāvokļu blīvums ir parādīts UN(001) 7-slāņu virsmai ar O atomiem, iekļautajiem N vakancē. Visos aprēķinos sistēma joprojām saglabā vadišanas īpašības ar U(5f) stāvokļu ievērojamu ieguldījumu uz Fermi līmeņa, līdzīgi ideālas UN(001) plātnes aprēķiniem (6.2. att.). Specifisko O(2p) joslu parādīšanās ar enerģijas pīķi pie -6 eV ir novērota. Salīdzinot DOS O atomiem, iekļautajiem N vakancē, novērojama O(2p) stāvokļu nobīde (par aptuveni -1.0 eV), un tas ļauj atšķirt virsmas slāni no iekšējiem slāņiem.

Ja vakance atrodas virsmas slānī, šie stāvokļi ievērojami pārklājas ar N(2p) joslu, daļēji sajaucoties ar U(5f) stāvokļiem (līdzīgie efekti parādās O<sub>2</sub> molekulai virs virsmas U atomiem [P2]). Turpretī O(2p) josla joprojām ir gandrīz izolēta no citām joslām (analoģiski ar O atomiem, iekļautajiem N vakancē UN tilpumā [82]). N(2p) stāvokļu pozīcija ir nejutīga pret O atomu klātbūtni un atrodas enerģijas diapazonā no -6 līdz -1 eV.

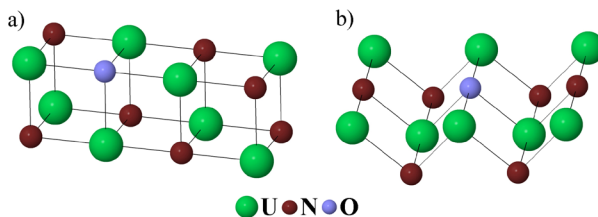


### 9.5. attēls.

Kopējais un projicētais DOS trīs pozīcijām ar O atomu iekļaušanas N vakancēs ar  $3 \times 3$  periodiskumu 7-slāņu UN(001) plātnei: a) virsmas slāni, b) zemvirsmas slāni, c) centrālajā slāni. O(2p) piķi tika normalizēti uz vienu un to pašu vērtību vai, citiem vārdiem, tie ir reizināti ar koeficientu 8 un 16 attiecīgi vakancēm virsmās (zemvirsmās) un centrālajā slāni (sk. apzīmējumus zīmējumā). Atsevišķo enerģijas līmeņu konvolūcija tika veikta, izmantojot Gausa funkcijas ar pusplatumu, vienādu ar 0.2 eV

### 9.2.6. Salīdzināšana skābekļa iekļaušanai N vakancē uz UN (001) un (110) virsmas

Līdzīgi kā ideālai UN virsmai, vakancu veidošanai un skābekļa atomu adsorbīcijai, interesanti ir salīdzināt iekļaušanas ( $E_p$ ) un šķīdināšanas ( $E_s$ ) enerģijas divām virsmām: UN (001) un (110) virsmai (9.6. att.).



9.6. attēls. 2-slāņu modeļi skābekļa iekļaušanai N vakancē uz (001) (a) un (100) (b) virsmas

9.2. tabula salīdzina šīs enerģijas kā funkciju no plātnes biezuma un superšūnas izmēra. Var redzēt, ka UN(110) virsmai ir raksturīgas vairākas negatīvas šķīdināšanas

enerģijas un enerģiju starpība, kas ir vienāda ar  $\sim 0.3$  eV. No otras puses, iekļaušanas enerģijas ieviešana maina šo tendenci, radot vairāk negatīvas vērtības (001) virsmai. Šādi rezultāti norāda uz  $E_i$  aprēķinu svarīgumu, jo mūsu virsma var atrasties arī ekstremālos apstākļos, piemēram, augstās temperatūrās. Tomēr mēs skaidri redzam līdzīgas tendences abām virsmām (9.2. tab.).

**9.2. tabula.** Iekļaušanas ( $E_i$ ) un šķīdināšanas ( $E_s$ ) enerģija (eV), vidējās U atomu spinu magnētiskais  $\mu_{av}^U$  ( $\mu_B$ ) un efektīvais lādiņš O atomiem, iekļautiem uz UN (001) un (110) virsmas. Atskaites stāvokļi iekļaušanas un šķīdināšanas enerģijas aprēķiniem tika izvēlēti kā O un N atomu ķīmiskais potenciāls, kas aprēķināts  $O_2$  un  $N_2$  molekulām ( $2 \times 2$  un  $3 \times 3$  superšūnas)

Slāņu skaits	$E_i$ (eV)	$E_s$ (eV)	$\mu_{av}^U$ ( $\mu_B$ )	$q_{eff}(e^-)$	$E_i$ (eV)	$E_s$ (eV)	$\mu_{av}^U$ ( $\mu_B$ )	$q_{eff}(e^-)$
	(001) virsma				(110) virsma			
5, 2 × 2	-6.173	-2.473	1.647	-1.36	-5.853	-2.778	1.736	-1.27
7, 2 × 2	-6.181	-2.476	1.495	-1.36	-5.822	-2.794	1.516	-1.29
9, 2 × 2	-6.186	-2.479	1.412	-1.36	-5.820	-2.784	1.472	-1.29
11, 2 × 2	-6.195	-2.483	1.365	-1.35	-5.817	-2.791	1.416	-1.29
7, 3 × 3	-6.126	-2.480	1.463	-1.36	-5.748	-2.783	1.471	-1.28

### 9.2.7. Skābekļa iekļaušanas modelēšana: kopsavilkums

Ievērojama enerģētiska priekšroka O atoma iekļaušanai N vakancē, salīdzinot ar U vakanci, norāda uz to, ka novēroto UN oksidāciju nosaka galvenokārt mijiedarbība starp skābekļa atomiem ar N vakancēm virsmas uz zemvirsmas slāņos.

Oksinitrīdu veidošanās, kas ir izraisīta ar skābekļa atomu difūziju starp slāņiem [18], ar tālāko skābekļa satveri slāpekļa vakancēs UN(001) virsmas tuvumā ir sagaidāma, tādējādi izraisot stabilizēšanu un veidojoties ķīmiskām saitēm ar tuvākajiem urāna atomiem. Elektronisko lādiņu sadalījums pierāda perturbācijas blīvuma, kuru izraisa iekļautais O atoms, vietējo raksturu. Stāvokļu blīvumu analīze parāda gan pārklāšanos  $O(2p)$  stāvokļiem ar  $N(2p)$  stāvokļiem sākotnējās oksidēšanās posmos (virsmas iekļaušana), gan  $O(2p)$  stāvokļu atdalīšanu no citiem stāvokļiem, ja skābekļa atomi ir novietoti dziļāk (zemvirsmas penetrācija). Šos analīzes rezultātus var izmantot, interpretējot urāna oksinitrīdu eksperimentālos ultravioletos fotoelektronu spektrus [18].

## 10. Kopsavilkums

DFT PW metode tika izmantota, lai analizētu galvenās UN tilpuma īpašības, punktu defektu uzvedību uz UN virsmas, kā arī skābekļa mijiedarbību ar UN virsmu. Izmantojot pilnu ģeometrijas relaksāciju, mēs ieguvām rezultātus UN bezdefektu tilpumam un virsmai, slāpekļa un urāna vakancēm, atomārā un molekulārā skābekļa adsorbīcijai bezdefektu virsmā, kā arī skābekļa difūzijai uz UN(001) virsmas. Mēs esam novērtējuši virsmas superšūnas izmēru un plātņu biezumu, kas ļauj mums iegūt precīzus rezultātus UN virsmai. Tika konstatēts, ka 7-slāņu plātnes ar  $3 \times 3$  virsmu paplašinājuma vektoru izmantošana ļauj iegūt rezultātus, kuri ir kvalitatīvi tuvi atsevišķa defekta modelim. Savukārt mazākās  $2 \times 2$  superšūnās un 5-slāņu plātnēs tika konstatēta ievērojama sānu mijiedarbība starp defektiem. Mēs arī salīdzinājām UN (001) un (110) virsmām enerģijas (i) slāpekļa vakances veidošanai, (ii) skābekļa atoma adsorbīcijai virs U vai N virsmas atomiem, kā arī (iii) O atoma iekļaušanai N vakancē.

Neskatoties uz iepriekš minēto, daži jautājumi par UN virsmu joprojām ir atvērti. U vakancu veidošanās enerģiju novērtējumi prasa šo rezultātu papildu verifikāciju, izmantojot citas teorētiskās metodes, kā arī turpmāku attīstību urāna atoma pseido-potenciāliem. Lai iegūtu precīzākus rezultātus skābekļa difūzijai gar UN(001) virsmu, ir jāpiemēro virzītā elastības metode (*Nudged Elastic Band method*) [49]. Šī metode ļauj iegūt reālistiskas atoma migrācijas trajektorijas. Šīs pieejas realizācija ievērojami uzlabota jaunākajā VASP-5 datora kodu versijā, salīdzinot ar VASP-4 versiju, kura tika izmantota aprēķiniem šajā promocijas darbā. Tas ļaus mums iegūt pietiekamus rezultātus adekvātā procesorlaikā. UN virsmas jaunie eksperimentālie mērījumi (piemēram, EXAFS mērījumi, kuri ļauj apskatīt atomāro apkārtni atsevišķiem atomiem, vai UPS spektru mērījumi oksinitrīdu līdzīgu struktūru identificēšanai) ir nozīmīgi UN oksidēšanās procesu daudzpusīgas ainas izveidošanai. Tas arī ir svarīgi, lai izstrādātu UN paraugu drošu aizsardzību pret agresīvo skābekļa ietekmi.

Kopumā promocijas darbā aprakstītie rezultāti ir nozīmīgs solis aktinīdu savienojumu modelēšanā un veicina UN virsmas oksidēšanās procesu labāku izpratni.

## 11. Galvenās tēzes

- Rezultāti, kas iegūti, izmantojot divas būtiski atšķirīgas DFT skaitļošanas metodes un balstoties uz plakano viļņu (PW) un atomu orbitāļu lineārās kombinācijas (LCAO) formālismiem, sakrīt kvalitatīvi labi un kalpo arī iegūto rezultātu verificācijai.
- U un N vakanču veidošanās enerģijas skaidri norāda uz vakanču tendenci akumulēties uz virsmas un, iespējams, graudu robežām.
- Iegūtie rezultāti par O atomu un O<sub>2</sub> molekulu mijiedarbību ar UN virsmām norāda uz stipru hemisorbciju, tipisku metāliskajiem adsorbentiem. Uz perfektas UN(001) virsmas adsorbēto skābekļa molekulu spontānās disociācijas iespēja ir parādīta analogiski O<sub>2</sub> disociācijai uz metāla virsmām. Pēc molekulārās disociācijas O adatomu veido spēcīgas ķīmiskās saites ar U<sub>surf</sub> atomiem, tādējādi veidojot viencentru virsmas kompleksu. Savukārt O adatoms virs N<sub>surf</sub> atomiem veido daudzcentru kompleksu, iesaistot četrus blakus esošos U<sub>surf</sub> atomus.
- Ir parādīts augstais O<sub>ads</sub> kustīgums gar virsmu, pateicoties relatīvi zema migrācijas barjerai (< 0.5 eV). Tika parādīta skābekļa adatoms zemā barjera iekļaušanai eksistējošā N vakancē no tuvākās adsorbcijas pozīcijas virs U<sub>surf</sub> atoma, kā arī parādīta UN virsmas, kurā iekļauti skābekļa atomi, enerģētiskā stabilitāte.
- Skābeklim, kas ir novietots uz UN(001) virsmas, ir paredzētas šādas reaktivitātes stadijas: (i) molekulārā skābekļa hemisorbcija; (ii) spontāna O<sub>2</sub> molekulas ķīmiskās saites sabrukšana pēc adsorbcijas uz UN(001) virsmas; (iii) divu jaunizveidoto O atomu izvietošana virs virsmas U atomiem; (iv) lielu O<sub>ads</sub> atomu kustīgums gar virsmu; (v) skābekļa adatomu zembarjeras iekļaušana no pozīcijas virs U<sub>surf</sub> atoma uz blakus novietoto N vakanci; (vi) O<sub>ads</sub> atoma stabilizācija N<sub>surf</sub> vakances iekšienē; (vii) O atomu iekļaušana zemvirsmas vakancēs iekšējās difūzijas dēļ. Tas skaidro eksperimentāli novēroto UN ātro oksidāciju gaisā.

## 12. Literatūra

### 12.1. Autora publicētie darbi par promocijas tēmu

- [P1] R.A. Evarestov, A.V. Bandura, M.V. Losev, E.A. Kotomin, Yu.F. Zhukovskii, and D. Bocharov, A first principles DFT study in UN bulk and (001) surface: Comparative LCAO and PW calculations. - J. Comput. Chem., 2008, **29**, p. 2079-2087.
- [P2] Yu.F. Zhukovskii, D. Bocharov, E.A. Kotomin, R.A. Evarestov, and A.V. Bandura, First principles calculations of oxygen adsorption on the UN(001) surface. - Surf. Sci., 2009, **603**, p. 50-53.
- [P3] Yu.F. Zhukovskii, D. Bocharov, and E.A. Kotomin, Chemisorption of a molecular oxygen on the UN (001) surface: *ab initio* calculations. - J. Nucl. Mater., 2009, **393**, p. 504-507.
- [P4] D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu.F. Zhukovskii, and E.A. Kotomin, DFT calculations of point defects on UN(001) surface. - Surf. Sci., 2011, **605**, p. 396-400.
- [P5] D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, *Ab initio* modeling of oxygen impurity atom incorporation into uranium mononitride surface and subsurface vacancies. - J. Nucl. Mater., 2011, **416**, p. 200-204.

### 12.2. Citi autora publicētie darbi

- [O1] D. Bocharov, A. Kuzmin, J. Purans, and Yu.F. Zhukovskii, Quantum chemistry studies of the O K-edge X-ray absorption in  $\text{WO}_3$  and  $\text{AWO}_3$ , - SPIE Proceedings, 2008, 71420T (p. 1-9).
- [O2] N. Zaporina, O. Doynikova, A. Krumina, D. Bocharov, and J. Grabis, Methods of electron microdiffraction and X-ray analysis in structure study of nanodisperse partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  powders. - J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2009, **3**, p. 464-467.
- [O3] N. Zaporina, J. Grabis, V.N. Timofeev, and D. Bocharov, Microstructural investigations of multicomponent  $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  nanopowders. - Latv. J. Chem., 2010, No 1, p. 33-38.

### 12.3. Literatūras saraksts

- [1] HJ. Matzke, Science of Advanced LMFBR Fuel, North Holland, Amsterdam, 1986.
- [2] The Nuclear Fuel Cycle. P.D. Wilson (Eds.), University Press, Oxford, 1996.
- [3] H. Wiame, M. Centeno, S. Pacard, P. Bastian, and P. Grange, Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS. - J. Eur. Ceram. Soc., 1998, **18**, p. 1293-1299.
- [4] M. Walter, Oxidation of inert matrices, JRC-ITU-TN-2005/35 (zinātniskā atskaite).
- [5] N. Curry, An investigation of the magnetic structure of uranium nitride by neutron diffraction. - Proc. Phys. Soc., 1965, **86**, p. 1193-1198.
- [6] T. Muromura and H. Tagawa, Lattice parameter of uranium mononitride. - J. Nucl. Mater., 1979, **79**, p. 264-266.
- [7] P.E. Evans and T.J. Davies, Uranium nitrides. - J. Nucl. Mater., 1963, **10**, p. 43-55.
- [8] N.-T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, L. Havela, and T. Gouder, Ion beam mixing in uranium nitride thin films studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy. - Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2010, **268**, p. 1875-1879.

- [9] G.W. Chinthaka Silva, Ch.B. Yeamans, L. Ma, G.S. Cerefice, K.R. Czerwinski, and A.P. Sattelberger, Microscopic characterization of uranium nitrides synthesized by oxidative ammonolysis of uranium tetrafluoride. - *Chem. Mat.*, 2008, **20**, p. 3076-3084.
- [10] G.C. Allen and N.R. Holmes, The passivation of uranium metal surfaces by nitrogen bombardment - the formation of uranium nitride. - *J. Nucl. Mater.*, 1988, **152**, p. 187-193.
- [11] P.R. Norton, R.L. Tapping, D.K. Creber, and W.J.L. Buyers, Nature of the 5f electrons in uranium nitride: A photoelectron spectroscopic study of UN, U, UO<sub>2</sub>, ThN, and Th. - *Phys. Rev. B*, 1980, **21**, p. 2572-2577.
- [12] T. Ito, H. Kumigashira, S. Souma, T. Tahakashi, and T. Suzuki, High-resolution angle-resolved photoemission study of UN and USB; Dual character of 5f electrons. - *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **226-230**, p. 68-69.
- [13] M. Marutzky, U. Barkow, J. Schoenes, and R. Troć, Optical and magneto-optical properties of single crystalline uranium nitride. - *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **299**, p. 225-230.
- [14] B. Reihl, G. Hollinger, and F.J. Himpsel, Itinerant 5f-electron antiferromagnetism in uranium nitride: A temperature-dependent angle-resolved photoemission study. - *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, p. 1490-1494.
- [15] M. Paljević and Z. Despotović, Oxidation of uranium mononitride. - *J. Nucl. Mater.*, 1975, **57**, p. 253-257.
- [16] Y. Arai, M. Morihira, and T. Ohmichi, The effect of oxygen impurity on the characteristics of uranium and uranium-plutonium mixed nitride fuels. - *J. Nucl. Mater.*, 1993, **202**, p. 70-78.
- [17] L. Black, F. Miserque, T. Gouder, L. Havela, J. Rebizant, and F. Wastin, Preparation and photoelectron spectroscopy study of UN<sub>x</sub> thin films. - *J. Alloys Comp.*, 2001, **315**, p. 36-41.
- [18] M. Eckle, and T. Gouder, Photoemission study of UN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and UC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> in thin films. - *J. Alloys Comp.*, 2004, **374**, p. 261-264.
- [19] S. Sunder and N.H. Miller, XPS and XRD studies of corrosion of uranium nitride by water. - *J. Alloys Comp.*, 1998, **271-273**, p. 568-572.
- [20] D. Sedmidubsky, R.J.M. Konings, and P. Novak, Calculation of enthalpies of formation of actinide nitrides. - *J. Nucl. Mater.*, 2005, **344**, p. 40-44.
- [21] P. Weinberger, C.P. Mallett, R. Podloucky, and A. Neckel, The electronic structure of HfN, TaN and UN. - *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13**, 1980, p. 173-187.
- [22] M.S. Brooks and D. Glötzel, Some aspects of the electronic structure of uranium pnictides and chalcogenides. - *Physica B*, 1980, **102**, p. 51-58.
- [23] M.S. Brooks, Electronic structure of NaCl-type compounds of the light actinides. I. UN, UC, and UO. - *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1984, **14**, 639-652.
- [24] G.K. Johnson and E.H.P. Cordfunke, The enthalpies of formation of uranium mononitride and α- and β-uranium sesquinitride by fluorine bomb calorimetry. - *J. Chem. Thermodyn.*, 1981, **13**, p. 273-282.
- [25] R. Atta-Fynn and A.K. Ray, Density functional study of the actinide nitrides. - *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 115101 (p. 1-12).
- [26] P.F. Weck, E. Kim, N. Balakrishnan, F. Poineau, C.B. Yeamans, and K.R. Czerwinski, First-principles study of single-crystal uranium mono- and dinitride. - *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**, p. 82-86.
- [27] Y. Lu, B.-T. Wang, R.-W. Li, H. Shi, and P. Zhang, Structural, electronic, and thermodynamic properties of UN: Systematic density functional calculations. - *J. Nucl. Mater.*, 2010, **406**, p. 218-222.



- [28] B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss, and M. Bertolus, DFT+*U* calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide. - Phys. Rev. B, 2010, **79**, 235125 (p. 1-8).
- [29] B. Dorado, G. Jomard, M. Freyss, and M. Bertolus, Stability of oxygen point defects in  $\text{UO}_2$  by first-principles DFT+*U* calculations: Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion. - Phys. Rev. B, 2010, **82**, 035114 (p. 1-11).
- [30] D. Gryaznov, E. Heifets and E.A. Kotomin, *Ab initio* DFT+*U* study of He atom incorporation into  $\text{UO}_2$  crystals. - Phys. Chem. & Chem. Phys., 2009, **11**, p. 7241-7247
- [31] D. Rafaja, L. Havela, R. Kuel, F. Wastin, E. Colineau, and T. Gouder, Real structure and magnetic properties of UN thin films. - 2005, **386**, p. 87-95.
- [32] Z. Yongbin, M. Daqiao, Z. Zhenghe, and M. Meizhong, Pseudopotential plane-wave study of the uranium metals and uranium compounds. - Chin. J. Chem. Phys., 2005, **18**, p. 735-739.
- [33] E.A. Kotomin, Yu.A. Mastrikov, Yu.F. Zhukovskii, P. Van Uffelen, and V.V. Rondinella, First-principles modelling of defects in advanced nuclear fuels. - Phys. Stat. Sol. (c), 2007, **4**, p. 1193-1196.
- [34] E.A. Kotomin, R.W. Grimes, Yu.A. Mastrikov, and N.J. Ashley, Atomic scale DFT simulations of point defects in uranium nitride. - J. Phys.: Cond. Mat, 2007, **19**, 106208 (p. 1-9).
- [35] E.A. Kotomin, D. Gryaznov, R.W. Grimes, D. Parfitt, Yu.F. Zhukovskii, Yu.A. Mastrikov, P. Van Uffelen, V.V. Rondinella, and R.J.M. Konings, First-principles modelling of radiation defects in advanced nuclear fuels. - Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2008, **266**, p. 2671-2675.
- [36] R.A. Evarestov, M.V. Losev, A.I. Panin, N.S. Mosyagin, and A.V. Titov, Electronic structure of crystalline uranium nitride: LCAO DFT calculations. - Phys. Stat. Solidi (b), 2008, **245**, p. 114 -122.
- [37] R.A. Evarestov, A.I. Panin, A.V. Bandura, and M.V. Losev, Electronic structure of crystalline uranium nitrides UN,  $\text{U}_2\text{N}_3$  and  $\text{UN}_2$ : LCAO calculations with the basis set optimization. - J. Phys.: Conf. Ser., 2008, **117**, 012015 (p. 1-8).
- [38] K.N. Kudin, G. E. Scuseria, and R.L. Martin, Hybrid Density-Functional Theory and the insulating gap of  $\text{UO}_2$ . - Phys. Rev. Lett. 2002, **89**, 266402 (p. 1-4).
- [39] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+*U* study. - Phys. Rev. B, 1998, **57**, p. 1505-1509.
- [40] F. Gupta, G. Brillant, and A. Pasturel, Correlation effects and energetics of point defects in uranium dioxide: a first principle investigation. - Phil. Mag., 2007, **87**, p. 2561-2569.
- [41] M. Freyss, First-principles study of uranium carbide: Accommodation of point defects and of helium, xenon, and oxygen impurities. - Phys. Rev. B, 2010, **81**, 014101 (p. 1-16).
- [42] H. Shibata, T. Tsuru, M. Hirata, and Y. Kaji, First principles study on elastic properties and phase transition of NpN - J. Nucl. Mater., 2010, **401**, p. 113-117.
- [43] C.D. Taylor, Evaluation of first-principles techniques for obtaining materials parameters of  $\alpha$ -uranium and the (001)  $\alpha$ -uranium surface. - Phys. Rev. B, 2008, **77**, 094119 (p. 1-9).
- [44] P.E. Blochl, Projector augmented-wave method. - Phys. Rev. B, 1994, **50**, p. 17953-17979.
- [45] A.H.H. Tan, M. Abramowski, R.W. Grimes, and S. Owens, Surface defect configurations on the (100) dipolar surface of  $\text{UO}_2$ . - Phys. Rev. B, 2005, **72**, p. 035457 (p. 1-6).

- [46] F.N. Skomurski, R.C. Ewing, A.L. Rohl, J.D. Gale, and U. Becker, Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide ( $\text{UO}_2$ ) surfaces: (111), (110), and (100). - Amer. Mineral., 2006, **91**, p. 1761-1772.
- [47] M.N. Huda and A.K. Ray, Electronic structures and bonding of oxygen on plutonium layers. - Eur. Phys. J. B, 2004, **40**, p. 337-346.
- [48] R. Atta-Fynn and A. K. Ray, *Ab initio* full-potential fully relativistic study of atomic carbon, nitrogen, and oxygen chemisorption on the (111) surface of  $\delta$ -Pu. - Phys. Rev. B, 2007, **75**, 195112 (p. 1-13).
- [49] G. Kresse and J. Furthmüller, VASP the Guide, University of Vienna, 2009; <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [50] А.В. Бандура и Р.А. Эварестов, Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе. Изд-во С.-Петербур. ун-та, Санкт Петербург, 2004 (krievu valodā).
- [51] R.A. Evarestov, Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals. Springer Series in Solid State Science, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [52] J. Hafner, *Ab initio* simulations of materials using VASP: Density-Functional Theory and beyond. - J. Comput. Chem., 2008, **29**, p. 2044-2078.
- [53] L.N. Kantorovich, Quantum Theory of the Solid State: an Introduction. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [54] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, -Phys. Rev. B, 1992, **46**, p. 6671-6687.
- [55] A. Unsöld, Beiträge zur Quantenmechanik des Atoms. - Ann. Phys., 1927, **82**, p. 355-393 (vācu valodā); <http://demonstrations.wolfram.com/UnsoeldsTheorem/>
- [56] M. Krack, Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. - Theor. Chem. Acc., 2005, **114**, p. 145-152.
- [57] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Press, Philadelphia, 1976.
- [58] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. - Phys. Rev. B, 1999, **59**, p. 1758-1775.
- [59] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. - Phys. Rev. B, 1976, **13**, p. 5188-5192.
- [60] M. Methfessel and A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. - Phys. Rev. B, 1989, **40**, p. 3616-3621.
- [61] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. - Phys. Rev. B, 1996, **54**, p. 11169-11186.
- [62] A. Stathopoulos and C.F. Fischer, A Davidson program for finding a few selected extreme eigenpairs of a large, sparse, real, symmetric matrix. - Comput. Phys. Comm., 1994, **79**, p. 268-290.
- [63] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco and M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, Università di Torino, Turin, 2006; <http://www.crystal.unito.it/>
- [64] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. - Phys. Rev. Lett., 1996, **77**, p. 3865-3868.
- [65] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Bulk properties of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  perovskites: An *ab initio* HF/DFT study. - Comput. Mater. Sci., 2004, **29**, p. 165-178.

- 
- [66] M.J. Frisch, J.A. Pople, and J.S. Binkley, Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. - J. Chem. Phys., 1984, **80**, p. 3265-3269.
- [67] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide. - J. Chem. Phys., 1994, **100**, p. 7535-7544.
- [68] A.V. Titov and N.S. Mosyagin, Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds. - Int. J. Quant. Chem., 1999, **71**, p. 359-401.
- [69] G. Gilat, General analytic method of zone integration for joint densities of states in metals. - Phys. Rev. B, 1982, **26**, p. 2243-2246.
- [70] P.W. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, **12**, p. 4977-4984.
- [71] A. Subramanian, L.D. Marks, O. Warschkow, and D.E. Ellis, Direct observation of charge transfer at a MgO (111) surface. - Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, 026101 (p. 1-4).
- [72] J. Akella, S. Weir, J. M. Wills, and P. Söderlind, Structural stability in uranium. - J. Phys.: Condens. Matter, 1997, **9**, L549 (p. 1-7).
- [73] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. - J. Appl. Phys., 2004, **95**, p. 3851-3879.
- [74] P. Söderlind, First-principles elastic and structural properties of uranium metal. - Phys. Rev. B, 2002, **66**, 085113 (p. 1-7).
- [75] B. Dorado, M. Freyss, and G. Martin, GGA+*U* study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. - Eur. Phys. J. B, 2009, **69**, p. 203-210.
- [76] D.R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88<sup>th</sup> Edition, CRC Press (2007-2008).
- [77] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H. Y. Geng, and M. Kinoshita, First-principles calculation of point defects in uranium dioxide. - *Mat. Trans*, 2006, **47**, p. 2651-2657.
- [78] NIST Chemistry Web-book (2010); <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/>
- [79] Yu.F. Zhukovskii, P.W.M. Jacobs, and M. Causà, On the mechanism of the interaction between oxygen and close-packed single-crystal aluminum surfaces. - J. Phys. Chem. Solids, 2003, **64**, p. 1317-1331.
- [80] S. Piskunov, Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, E. Heifets, and D.E. Ellis, Adsorption of atomic and molecular oxygen on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surfaces: Predictions by means of hybrid density functional calculations. - MRS Proc., 2006, **894**, LL08-05 (p. 1-6).
- [81] R. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., Boca Baton (FL), 1985.
- [82] E.A. Kotomin and Yu.A. Mastrikov, First-principles modelling of oxygen impurities in UN nuclear fuels. - J. Nucl. Mater., 2008, **377**, p. 492-495.
- [83] R.W. Grimes and C.R.A. Catlow, The stability of fission products in uranium dioxide. - Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1991, **335**, p. 609-634.
- [84] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, and D. Morgan, *Ab initio* energetics of LaBO<sub>3</sub> (001) (B = Mn, Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes. - Phys. Rev. B, 2009, **80**, 224101 (p. 1-20).
- [85] Yu.A. Mastrikov, R. Merkle, E. Heifets, E.A. Kotomin, and J. Maier, Pathways for oxygen incorporation in mixed conducting perovskites: a DFT-based mechanistic analysis for (La, Sr)MnO<sub>3,δ</sub>. - J. Phys. Chem. C, 2010, **114**, p. 3017-3027.

### 13. Dalība zinātniskās konferencēs

1. *LU Cietvielu fizikas institūta 23. zinātniskā konference (Rīga, Latvija, februāris, 2007)*. D. Bočarovs, J. Žukovskis, J. Kotomins. Skābekļa adsorbcijas modelēšana no pirmajiem principiem uz UN(001) ideālas un defektīvas virsmas. Kopsavilkums, 17. lpp.
2. *The 5<sup>th</sup> International Conference „Information Technologies and Management”, IT&M’2007 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2007)*. Yu. F. Zhukovskii, D. Bocharov, and E. A. Kotomin. Oxygen chemisorption on the UN(001) surface: periodic DFT simulation. Kopsavilkums, 9.-10. lpp.
3. *LU Cietvielu fizikas institūta 24. zinātniskā konference (Rīga, Latvija, februāris, 2008)*. D. Bočarovs, J. Žukovskis, D. Grjaznovs, R. Evarestovs un J. Kotomins. UN kodolu degvielas struktūra un īpašības: kvantu ķīmijas pieeja. Kopsavilkums, 6. lpp.
4. *International Baltic Sea Region conference „Functional materials and nanotechnologies 2008” (Rīga, Latvija, aprīlis, 2008)*. D. Bocharov, Yu. Zhukovskii, R. A. Evarestov, E. A. Kotomin, and A. Bandura. Atomic and molecular oxygen adsorption on the UN(001) surface. Kopsavilkums, 87. lpp.
5. *7<sup>th</sup> International Workshop „Materials Models and Simulations for Nuclear Fuels” (Karlsrūe, Vācija, septembris, 2008)*. D. Bocharov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. Interaction of the oxygen molecule with the UN(001) surface: *Ab initio* modeling.
6. *LU Cietvielu fizikas institūta 25. zinātniskā konference (Rīga, Latvija, februāris, 2009)*. D. Bočarovs, J. Žukovskis, E. Kotomins. Molekulāra skābekļa hemosorbcija uz urāna nitrīda (001) virsmas. Kopsavilkums, 54. lpp.
7. *International conference „Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2009 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2009)*. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. Perfect and defective (001) surface of uranium nitride: *ab initio* calculations. Kopsavilkums, 100. lpp.
8. *The 7<sup>th</sup> International Conference „Information Technologies and Management”, IT&M’2009 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2009)*. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. *Ab initio* calculations on the atomic and electronic structure of defective UN(001) surface. Kopsavilkums, 32.-33. lpp.
9. *International Workshop „DFT modelling of actinide solid solutions with the emphasis to bulk properties and Helium behaviour” (Karlsrūe, Vācija, septembris, 2009)*. Yu. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, D. Bocharov, and V. N. Kuzovkov. The DFT+U calculations on defects in PuO<sub>2</sub> and MOX.
10. *LU Cietvielu fizikas institūta 26. zinātniskā konference (Rīga, Latvija, februāris, 2010)*. D. Bočarovs, D. Grjaznovs, J. Žukovskis, E. Kotomins. Virsmas un zemvirsmas vakances urāna nitrīdā: aprēķini no pirmajiem principiem. Kopsavilkums, 31. lpp.
11. *International conference „Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2010 (Rīga, Latvija, marts, 2010)*. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii and E. A. Kotomin. First principles calculations on oxygen impurities incorporated in the vacancies of UN(001) substrate. Kopsavilkums, 37. lpp.
12. *The 8<sup>th</sup> International Conference „Information Technologies and Management”, IT&M’2010 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2010)*. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. *Ab initio* calculations on pure and oxygen-occupied vacancies upon the UN(001) surface. Kopsavilkums, 38.-39. lpp.
13. *Spring European Materials Research Society (E-MRS) Meeting (Strasbūra, Francija, jūnijs, 2010)*. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. *Ab initio*

- modeling of oxygen impurities incorporated within UN(001) surface and subsurface vacancies. Kopsavilkums, NPVI-23.
14. ***F-BRIDGE School on Ceramic Nuclear Fuel and Cladding Materials (Karlsrūe, Vācija, septembris-oktobris, 2010)***. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. First principles calculations of surface and subsurface vacancies as well as oxygen impurity atoms on UN(001) substrate.
  15. ***LU Cietvielu fizikas institūta 27. zinātniskā konference (Rīga, Latvija, februāris, 2011)***. D. Bočarovs, J. Žukovskis, D. Grjaznovs, J. Kotomins. Skābekļa difūzijas procesi uz UN(001) virsmas. Kopsavilkums, 23. lpp.
  16. ***45<sup>th</sup> Russian School on Condensed State Physics (Sanktpēterburga, Krievija, marts, 2011)***. D. Bocharov, D. Gryaznov, Yu. F. Zhukovskii, and E. A. Kotomin. Quantum-chemical modeling of oxidation processes on surface of nitride nuclear fuel. Kopsavilkums, 27. lpp.
  17. ***International conference „Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2011 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2011)***. Yu. F. Zhukovskii, D. Bocharov, D. Gryaznov, and E. A. Kotomin. First-principles simulations on initial stage of uranium nitride surface oxidation. Kopsavilkums, 20. lpp.
  18. ***International conference „Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2011 (Rīga, Latvija, aprīlis, 2011)***. D. Bocharov, Yu. F. Zhukovskii, D. Gryaznov, and E. A. Kotomin. UN(110) surface properties: ab initio calculations. Kopsavilkums, 166. lpp.
  19. ***Spring European Materials Research Society (E-MRS) Meeting (Nica, Francija, maijs, 2011)***. D. Bocharov, Yu. F. Zhukovskii, D. Gryaznov, and E. A. Kotomin. First-principles simulations on initial stages of UN(001) surface oxidation. Kopsavilkums, V4-17.

## Pateicības

Autors izsaka pateicību Eiropas Sociālā fonda projektam Nr. 2009/0216/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/044 un šī fonda doktorantūras studiju atbalsta programmai. Autors sirsnīgi pateicas J. Čepkasovai, R. Evarestovam, D. Grjaznovam, V. Kaščejevam, J. Kotominam, A. Kuzminam, J. Mastrikovam, P. Nazarovam, S. Piskunovam, J. Timošenko, P. van Ufelenam un G. Zvejniekam par vērtīgiem ierosinājumiem un daudzām stimulējošām diskusijām. Ārkārtīgi vērtīga bija arī A. Gopejenko un A. Guseva tehniskā palīdzība. Īpašu pateicību autors izsaka zinātniskam vadītājam J. Žukovskim, kurš pastāvīgi atbalstīja zinātnisko darbu visā doktora studiju laikā un šo tēžu sagatavošanas laikā, kā arī manai ķīmijas skolotājai J. Zaikinai, fizikas skolotājai M. Samucevičai un maniem vecākiem.