

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АВТОРАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

*А. Е. Гречановский*

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко  
НАН Украины, г. Киев, Украина, grechanovsky@gmail.com*

Компьютерная молекулярная динамика (МД) является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [Allen, Tildesley, 1989]. Метод МД моделирования позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах). МД позволяет получить информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких десятков пикосекунд.

На ранних этапах развития молекулярной динамики время, необходимое для моделирования системы, составляло  $t = O(N^2)$ , где  $N$  – количество атомов в системе. Но за последние два десятилетия появились программные комплексы, использующие алгоритм «разбиения области» [Wilson et al., 1997]. Для этих комплексов время, необходимое для моделирования системы, составляет  $t = O(N)$ , что позволяет моделировать динамику физических процессов в системах, состоящих из огромного числа частиц (от десятков тысяч до миллионов атомов).

Среди наиболее сложных проблем, возникающих при МД моделированиях выделяют проблему оптимального выбора межатомных потенциалов взаимодействия, а также подбор эффективных зарядов атомов. Предполагается, что межатомные потенциалы можно выбрать таким образом, чтобы воспроизвести различные физические свойства минералов – структурные свойства, межатомные расстояния, упругие и термодинамические характеристики и ряд других.

Одной из областей применения метода молекулярной динамики является изучение радиационных повреждений в U-, Th-содержащих минералах, возникающих при  $\alpha$ -распаде радиоактивных элементов.

Перспективы развития ядерной энергетики связаны со способностью эффективно обращения с ядерными отходами. Стеклование, или иммобилизация ядерных отходов в стекло, является наиболее распространенным способом обращения с ними. Однако срок эксплуатации таких матриц составляет не более 40–50 лет. Альтернативой для остекловывания ядерных отходов является утилизация высокоактивных отходов (ВАО) в керамические матрицы и минералы. На данное время разработан ряд керамических материалов для утилизации высокоактивных отходов, среди них цирконолит  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , бадделеит  $\text{ZrO}_2$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$ , пирокслоры  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , монациты (La, Ce, Nd) $\text{PO}_4$  и другие сложные оксиды [Hobbs et al., 1994]. Наиболее важным является вопрос, насколько эффективно матрица будет оставаться барьером на протяжении требуемого промежутка времени, который для различных изотопов изменяется от десятков лет до десятков тысяч лет.

Как известно, радиационное повреждение большинства материалов, которые планируют использовать в качестве матриц для утилизации ВАО, связано в основном с взаимодействием ядер отдачи с соответствующей структурой. При этом формирование точечных дефектов и аморфной зоны, а также частичная рекомбинация этих дефектов происходит на протяжении пикосекунд. Поэтому для рассмотрения вопроса об отклике структуры на движение в ней ядра отдачи необходимо использовать метод МД модели-

рования. На протяжении последних десятилетий этот метод активно используется для исследования ряда минералов и технических материалов, представляющих интерес для утилизации ВАО и «оружейного плутония» (циркон, цирконолит, пирохлоры и др.) [Trachenko et al., 2004].

**Методика моделирования.** Метод молекулярной динамики состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. Кулоновские взаимодействия вычисляются с использованием эвальдовских сумм. В качестве межатомных потенциалов используются следующие короткодействующие потенциалы:

а) букингемовский потенциал вида

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6}, \quad (1)$$

с параметрами  $r$  – расстояние между двумя атомами (Å),  $A$  – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (эВ),  $\rho$  – параметр жесткости (Å),  $C$  – силовой параметр Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ·Å<sup>6</sup>);

б) потенциал Морзе вида

$$V(r) = D \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \quad (2)$$

с параметрами  $r$  – расстояние между двумя атомами (Å),  $D$  – энергия диссоциации связи между атомами (эВ),  $\alpha$  – параметр мягкости (Å<sup>-1</sup>),  $r_0$  – длина связи между атомами (Å).

Параметры межатомных потенциалов оптимизируются с помощью программы GULP [Gale, Rohl, 2003] с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов, постоянных упругости, теплоемкости и энтропии.

В результате критического анализа характеристик различных программ автор выбрал в качестве программы по МД моделированию программный комплекс DL\_POLY [Todorov, Smith, 2004], разработанный для моделирования методом молекулярной динамики фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

Для проведения расчетов с помощью пакета DL\_POLY исходные данные задаются в виде 4 файлов (CONFIG, CONTROL, FIELD, TABLE). В файле CONFIG задается тип граничных условий (периодические, непериодические), размер фрагмента моделирования, обозначение и нумерация атомов системы, их координаты (а также при необходимости скорости и силы). В файле CONTROL задаются параметры, необходимые для численного интегрирования уравнений движения: температура, давление, тип ансамбля (NVE, NPT, NsT и др.), временной шаг моделирования, энергия и направление движения ядра отдачи, количество шагов, время работы. В файле FIELD задаются массы и эффективные заряды всех типов атомов, а также тип потенциалов межатомного взаимодействия. Файл TABLE используется, если межатомные потенциалы необходимо задавать в табулированной форме.

В исследуемом минерале выбирается фрагмент, содержащий от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов атомов. Один из атомов замещается атомом тория. На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводится в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре моделирования  $T_{\text{мод}}$  (которая, как правило, составляет 300 К) с использованием ансамбля NPT (количество атомов во фрагменте структуры, давление на его стенки и температура остаются постоянными). На малых межатомных расстояниях (меньше 1 Å) используется потенциал ZBL, который вводится для учета сильного межъядерного отталкивания [Trachenko et al., 2005].

Временной шаг моделирования, как правило, составляет  $0.5 \div 1$  фс в зависимости от типа атомов минерала, от его структуры и от температуры моделирования.

Основной этап моделирования выполняется с использованием микроканонического ансамбля NVE (количество атомов во фрагменте структуры, объем структуры и энергия остаются постоянными). В начале этого этапа устанавливается направление движения и скорость атома тория, которая соответствует определенной кинетической энергии. Эта энергия зависит от количества атомов во фрагменте (из расчета  $25 \div 50$  атомов на один эВ в зависимости от упругих свойств минерала).

На протяжении времени  $t = 0 \div 1$  пс скорость некоторых атомов может достигать достаточно больших значений (вплоть до  $10^3$  Å/пс и выше). Поэтому для регулирования значения временного шага моделирования используется алгоритм «переменного временного шага». В конце каждого шага проводится вычисление максимального расстояния, которое проходят атомы. Если достигается максимальное расстояние ( $D_{\max}$ ), то значение временного шага делится пополам и шаг повторяется. Если наибольшее смещение меньше минимального расстояния ( $D_{\min}$ ), то значение временного шага увеличивается в два раза и шаг повторяется. Рекомендуемые значения составляют  $D_{\min} = 0.02$  Å и  $D_{\max} = 0.06$  Å.

Еще одной особенностью авторadiационных процессов в структуре минералов является то, что энергия ядра отдачи рассеивается в объеме, значительно превышающим рассматриваемый фрагмент минерала. Поэтому для учета отвода тепла из этой области, на границах фрагмента, размерами  $6 \div 8$  Å поддерживается температура  $T_{\text{мод}}$ .

На протяжении выполнения расчетов координаты и скорости всех атомов системы через равные промежутки времени записываются в файл HISTORY, размер которого может достигать десятки гигабайт. Анализ этого файла дает возможность провести вычисления количества пар Френкеля, которые формируются в структуре, прояснить механизмы формирования и отжига дефектов в каскаде смещений, изучить, как накопление дефектов зависит от структуры и типа химической связи. В частности, результаты МД моделирований дали возможность установить взаимосвязь между склонностью минералов и материалов к аморфизации со склонностью их структур к образованию «ковалентной сетки» [Trachenko et al., 2005]. Стоит особо указать, что эти результаты отражают не феноменологические закономерности между макроскопическими и микроскопическими характеристиками минералов, а физическое понимание происходящих в них процессов.

Результаты МД моделирований могут быть использованы при решении как фундаментальных, так и прикладных проблем, связанных с изоляцией ВАО. В частности эти результаты могут быть использованы для оценки радиационной устойчивости матриц, предложенных для утилизации ВАО. С помощью таких расчетов можно проанализировать и спрогнозировать поведение матриц при радиационных воздействиях. Результаты моделирований способствуют экономии временных и финансовых ресурсов, и, в конечном счете, способствуют выбору подходящей матрицы.

## Литература

- Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989. 385 p.
- Gale J. D., Rohlf A. L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Mol. Simul. 2003. V. 29. N 5. P. 291–341.
- Hobbs L. W., Clinard F. W., Zinkle S. J., Ewing R. C. Radiation effects in ceramics // J. Nucl. Mater. 1994. V. 216. P. 291–321.
- Todorov I. T., Smith W. DL\_POLY\_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // Phil. Trans. Royal Soc. A. 2004. V. 362. P. 1835–1852.

*Trachenko K., Dove M. T., Geisler T., Todorov I., Smith B.* Radiation damage effects and percolation theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. N 27. P. 2623–2627.

*Trachenko K., Pruneda J. M., Artacho E., Dove M. T.* How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. N. 18. P. 184104.

*Wilson M. R., Allen M. P., Warren M. A., Sauron A., Smith W.* Replicated data and domain decomposition molecular dynamics techniques for simulation of anisotropic potentials // *J. Comp. Chem.* 1997. V. 18. Issue 4. P. 478–488.