

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
АВТОРАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ЦИРКОНЕ $ZrSiO_4$,
КСЕНОТИМЕ YPO_4 , ПИРОХЛОРЕ $La_2Zr_2O_7$ И ЦИРКОНОЛИТЕ $CaZrTi_2O_7$
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

А. Е. Гречановский

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

В последние десятилетия в ряде стран наметилась тенденция увеличения использования электроэнергии, вырабатываемой на АЭС. Так, по данным МАГАТЭ за 2009 год доля электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, составляет 75 % во Франции, 49 % в Украине, 20 % в США, 18 % в РФ. С другой стороны, перспективы развития ядерной энергетики связаны со способностью эффективного 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 в керамические матрицы и минералы. На данное время разработан ряд керамических материалов для утилизации высокоактивных отходов. Активно исследуются такие материалы, как цирконолит $CaZrTi_2O_7$, бадделеит ZrO_2 , циркон $ZrSiO_4$, пироксиды $Gd_2Ti_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$, монациты $(La, Ce, Nd)PO_4$ и другие сложные оксиды [Hobbs et al., 1994]. Наиболее важным вопросом является вопрос, насколько эффективно матрица будет оставаться барьером на протяжении требуемого промежутка времени, который для различных радиоактивных изотопов изменяется от десятков лет до десятков тысяч лет.

Радиационное повреждение U-, Th-содержащих минералов в основном связано с движением атома отдачи, которое приводит к формированию каскада смещений с размером около 20 нм, в котором находится 4000÷5000 смещенных атомов (в случае циркона) [Meldrum et al., 1999]. Поскольку каскады смещений формируются на протяжении пикосекунд, то для исследования накопления и отжига дефектов в них на протяжении последних десятилетий широко используется метод молекулярной динамики [Trachenko et al., 2004].

Цель данного исследования – установление взаимосвязи радиационной стойкости циркона $ZrSiO_4$, ксенотима YPO_4 , пироксидов $La_2Zr_2O_7$ и цирконолита $CaZrTi_2O_7$ с характеристиками их кристаллической структуры.

Методика моделирования. Радиационная стойкость минералов была исследована с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (методом МД моделирования). Этот метод состоит в вычислении траекторий всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. В данном исследовании кроме кулоновского взаимодействия всех электростатических зарядов между собой были использованы 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), ρ – параметр жесткости (Å), C – силовой параметр Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ·Å⁶);

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), α – параметр мягкости (Å⁻¹), r_0 – длина связи между атомами (Å).

В качестве атомов отдачи для нанофрагментов исследуемых минералов, которые содержат 1–2 млн атомов, использовался первично выбитый атом тория с энергией от 5 до 40 кэВ. На малых межатомных расстояниях (меньше 1 Å) использовался потенциал ZBL, который вводится для учета сильного межъядерного отталкивания [Trachenko et al., 2005]. На предварительном этапе моделирования фрагменты структур минералов приводились в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре 300 К с использованием ансамбля NPT (количество атомов во фрагменте структуры, давление на его стенки и температура остаются постоянными). Основным этапом моделирования выполнен с использованием микроканонического ансамбля NVE (количество атомов во фрагменте структуры, объем структуры и энергия остаются постоянными). Все МД моделирования были выполнены с использованием пакета программ DL_POLY [Todorov, Smith, 2004], разработанного для моделирования методом молекулярной динамики фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

МД моделирования циркона были проведены для энергий атома отдачи от 5 до 40 кэВ. Результаты показывают, что, начиная с энергии 10 кэВ количество френкелевских пар, которые формируются в цирконе, растет линейно с энергией атома отдачи. Показано, что в центре поврежденной области образуются зоны с пониженной плотностью, а на периферии каскада – зоны с повышенной плотностью, в которых происходит полимеризация тетраэдров SiO₄. Рассмотрено перекрытие каскадов смещений. Показано, что накопление каскадов смещений приводит к увеличению объема пор в цирконе, перекрытие которых может привести к формированию наноканалов и значительному выносу свинца и радионуклидов.

Для других минералов с целью экономии процессорного времени были проведены моделирования для энергии атома отдачи 20 кэВ.

Изучены методические особенности выбора и оптимизации параметров межатомных потенциалов взаимодействия в ксенотиме. Для воспроизведения его свойств были использованы два набора межатомных потенциалов. Показано, что заниженные значения теплоемкости и энтропии приводят к значительному накоплению дефектов в каскаде смещений и к неверным результатам МД моделирования.

Вычислена кинетика накопления и аннигиляции френкелевских пар в каскаде смещений в ксенотиме. На первоначальном этапе формирования каскада смещений («баллистический этап», $t = 0 \div 0,1$ пс) движение атома отдачи приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение, и в свою очередь смещают другие атомы. После времени $t = 0,1$ пс атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров PO₄ в структуре ксенотима, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами. После формирования каскада смещений при $t = 0,82$ пс (количество дефектов в этот момент времени достигает $N_{\max} = 16300$) начинается «восстановление» структуры – часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. В конце моделирования количество смещенных атомов (пар Френкеля) составляет $N_{\text{final}} = 1400$. Вероятность выживания френкелевских пар увеличивается с расстоянием между вакансией и смещенным атомом.

Результаты МД моделирований минералов для энергии атома отдачи 20 кэВ

| Минерал | Количество атомов в фрагменте структуры | N_{\max} | N_{final} |
|------------------------------------|---|------------|--------------------|
| $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1216512 | 2980 | 180 |
| $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ | 1070080 | 4110 | 770 |
| ZrSiO_4 | 1989792 | 12250 | 1590 |
| YPO_4 | 830304 | 16300 | 1400 |

Также было проведено МД моделирование цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ и пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Результаты показывают, что величины N_{\max} и N_{final} для этих минералов значительно меньше, чем для циркона и ксенотима (табл.). Полученные результаты указывают на то, что в координационных структурах накапливается меньше дефектов, чем в островных структурах.

Выводы. Методом молекулярной динамики исследовано радиационное повреждение в цирконе ZrSiO_4 , ксенотиме YPO_4 , пироклоре $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и цирконолите $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. Изучена кинетика накопления и аннигиляции френкелевских пар в каскаде смещений. Показано, что в цирконе в центре поврежденной области образуются зоны с пониженной плотностью, а на периферии каскада – зоны с повышенной плотностью, в которых происходит полимеризация тетраэдров SiO_4 .

Результаты МД моделирований показывают, что количество атомов в каскаде смещений до начала отжига (N_{\max}) зависит от структуры минерала. Так, для островных структур каскады смещений достигают значительных величин (12250 и 16300 атомов для циркона и ксенотима), в то время, как для координационных структур эти значения в несколько раз меньше. Такое различие связано с тем, что в островных структурах присутствуют группы (тетраэдры SiO_4 и PO_4), атомы в которых связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами.

После формирования каскада смещений в нем происходит отжиг дефектов. Конечное количество дефектов зависит от структуры минерала. Так, структура цирконолита содержит полиэдры CaO_8 , ZrO_7 , TiO_6 и TiO_5 , и поэтому скорость отжига дефектов в этом минерале ниже, чем в пироклоре $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, структура которого состоит из полиэдров ZrO_6 и LaO_8 .

Благодарности. Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 10-05-90906-моб_снг_ст. Компьютерные моделирования выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ».

Литература

- 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.
- Meldrum A., Boatner L. A., Zinkle S. J., Wang S.-X., Wang L.-M., Ewing R. C. Effects of dose rate and temperature on the crystalline-to-metamict transformation in the ABO_4 orthosilicates // Can. Miner. 1999. V. 37. N 1. P. 207–221.
- 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.