

Изучение авторадационных повреждений в цирконе методом молекулярной динамики

А.Е. Гречановский, А.Б. Брик

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, пр. Акад. Палладина, 34, Киев, Украина

grechanovsky@gmail.com

Аннотация. Радиационная устойчивость циркона $ZrSiO_4$ изучена с помощью методов компьютерного моделирования для четырёх различных полуэмпирических потенциалов. Эти вычисления были выполнены в грид-среде с использованием виртуальной организации ВО «GEOPARD». Методом молекулярной динамики изучено формирование в цирконе поврежденной области после прохождения атома тория с энергией 20 кэВ. Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в кристаллической решетке циркона. Введен параметр, характеризующий часть энергии атома тория, которая расходуется на образование френкелевских пар. Установлено, что наилучшее согласие с экспериментом обеспечивает потенциал, параметры которого выведены из первых принципов. Также с помощью метода молекулярной динамики было изучено перекрытие трех каскадов смещенных атомов. Результаты показали, что количество френкелевских пар увеличивается практически линейно с накоплением таких каскадов. Полученные результаты указывают на то, что наиболее корректной моделью для описания авторадационных повреждений структуры циркона является модель «прямой аморфизации».

Ключевые слова

Радиационная устойчивость, метод полуэмпирических межатомных потенциалов, компьютерное моделирование, метод молекулярной динамики, грид-вычисления

1 Вступление

В последние десятилетия в ряде стран наметилась тенденция увеличения использования электроэнергии, вырабатываемой на АЭС. Однако, перспективы развития ядерной энергетики связаны со способностью эффективного обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ). Стеклование, или иммобилизация ОЯТ в стекло, является наиболее распространенным способом обращения с ним. Однако ОЯТ может храниться в таких матрицах не более 30-40 лет. Альтернативой для остекловывания ядерных отходов является утилизация высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) в керамические минералоподобные матрицы.

В настоящее время разработан ряд керамических материалов для утилизации ВАО и плутония. В качестве одной из наиболее перспективных матриц рассматривают силикат $ZrSiO_4$, имеющий природный аналог - минерал циркон. Известно, что под действием авторадации в результате альфа-распада атомов урана и тория, структура циркона переходит из кристаллического состояния в аморфное (метамиктное) состояние. Однако матрицы на основе циркона по предварительным данным могут удерживать ВАО на протяжении более длительного времени (500-2000 лет в случае загрузки 10 мас. % ^{239}Pu), чем щелочные алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Кроме того, такие матрицы характеризуются высокой химической стойкостью, а также позволяют иммобилизовать ряд актиноидов.

2 Методы изучения авторадационных повреждений в минералах

Каждый акт альфа-распада приводит к возникновению альфа-частицы с энергией 4,2-5,5 МэВ и тяжелого атома отдачи с энергией 70-90 кэВ [1]. Процессы формирования и рекомбинации дефектов в поврежденной области, возникающей в результате альфа-распада, как правило, длятся десятки пикосекунд. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием альфа-распада проводят компьютерные модельные эксперименты. Первоначальные результаты были получены с помощью приближения парного соударения [2]. Несмотря на

определенные успехи в предсказании количества дефектов и протяженности каскада смещенных атомов (КСА), этот метод не учитывает рекомбинацию дефектов, а также процессы аморфизации, связанные с формированием КСА с высокой плотностью дефектов. Существенное развитие суперкомпьютерных систем позволяет использовать более реалистичные методы моделирования, среди которых – моделирование методом молекулярной динамики (МД).

МД является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [3]. МД позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах), а также позволяет получать информацию о процессах, происходящих на атомно-молекулярном уровне и на временах порядка нескольких сотен пикосекунд.

На протяжении последних лет был выполнен ряд МД вычислений для структуры циркона [4-6]. В этих работах авторы использовали различные наборы параметров межатомных потенциалов, что приводит к различиям в получаемых результатах. Поэтому **целью данного исследования** было изучение влияния способа получения и типа межатомных потенциалов на кинетику накопления и рекомбинации дефектов, возникающих в цирконе в результате движения в нем атома отдачи.

3 Моделирование на основе метода молекулярной динамики

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 Букингема и Морзе [4].

В структуре циркона выбирается фрагмент, содержащий 1-1,5 млн. атомов. Один из атомов циркония замещается атомом тория (аналог атома отдачи). На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводится в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре моделирования с использованием различных ансамблей. При этом задается направление движения и скорость атома тория, которая соответствует определенной кинетической энергии. В качестве программы по МД моделированию был выбран программный комплекс DL_POLY [7]. Моделирования были выполнены в грид-среде с использованием виртуальной организации ВО «GEOPARD».

Нами рассмотрено формирование каскада смещенных атомов (КСА) в цирконе для четырёх наборов параметров межатомных потенциалов. Для первого набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 1» [6] взаимодействия Zr-O, Si-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала. Они характеризуются отсутствием диполь-дипольного взаимодействия. Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов, были оптимизированы с помощью программного комплекса GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, постоянных упругости и тепловых свойств. Второй набор параметров межатомных потенциалов («Zircon 1-TBP»), кроме межатомных потенциалов из набора «Zircon 1», включал «трёхчастичное взаимодействие» (потенциал изгиба угла связи) в тетраэдре SiO₄. Для третьего набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 2» [4] взаимодействия Zr-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si-O в виде потенциала Морзе. Взаимодействие O-O характеризуется наличием диполь-дипольного взаимодействия. Параметры этого набора потенциалов также оптимизированы с использованием программного комплекса GULP. Четвёртый набор параметров межатомных потенциалов «Zircon 3» [5] значительно отличается от предыдущих потенциалов. Предыдущие потенциалы были получены путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик циркона при варьировании параметров потенциалов, в то время, как часть параметров четвертого набора потенциалов была найдена квантово-химическими расчетами структуры малых фрагментов («из первых принципов»).

4 Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования показывают, что движение выбитого атома тория с энергией 20 кэВ приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение, и в свою очередь смещают другие атомы. Этот процесс приводит к формированию КСА. Рассчитано количество френкелевских пар (ФП), которые возникают в цирконе в результате движения атома тория. Результаты показывают, что в начале его движения формируется КСА, количество ФП в котором достигает значений от 5300 до 61900 в зависимости от выбора потенциала. Количество ФП в поврежденной области после установления равновесия составляет от 480 до 4970.

Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в цирконе. Показано, что в интервале времени $t=0-0,1$ пс (баллистический этап) преобладают междоузельные атомы кислорода, выбитые из

начального положения равновесия. При этом происходит разрыв связи Si-O, а атом кислорода образует связь с другим атомом кремния или не образует связь ни с одним из атомов кремния. Среднее значение смещения таких дефектов составляет 2-3 Å, вероятность их выживания высока и составляет 34-73 % в зависимости от выбора потенциала.

Максимальное количество атомов с энергией более 10 эВ и 20 эВ достигается в интервале $t \approx 0,07-0,09$ пс. После времени $t = 0,1$ пс (начало теплового этапа) количество атомов с энергией более 10 эВ резко уменьшается. Поэтому атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему КСА. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров SiO₄ в цирконе и формированию большого количества междоузельных атомов кислорода, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами и разрыва связи Si-O не происходит. Среднее значение смещения таких дефектов составляет 1 Å, вероятность выживания таких дефектов незначительна и составляет 1,5-3,0 % в зависимости от выбора потенциала.

Результаты расчетов показывают, что наилучшее согласие с экспериментальными данными, а также наименьшую смещаемость атомов и наименьшее количество ФП обеспечивает применение потенциала «Zircon 3», который включает часть параметров, выведенных из квантово-химических вычислений взаимодействий Si-O в тетраэдрах SiO₄.

С использованием потенциала «Zircon 3» также было изучено перекрытие каскадов смещенных атомов. С этой целью было проведено МД моделирование трёх последовательных каскадов смещений. При моделировании этих каскадов начальные скорости выбитых атомов направлены в сторону центра фрагмента структуры. Расстояния между каскадами смещенных атомов составляло 5-10 Å.

Результаты показали, что количество дефектов, которые образуются в структуре циркона, увеличиваются практически линейно с накоплением количества КСА. Можно отметить тот факт, что количество ФП атомов Zr и O (с учетом их содержания в цирконе) меньше, чем в случае атомов Si. По-видимому, это связано с высокой ковалентностью связи Si-O. Также можно отметить, что количество дефектов, которые формируются после прохождения первого КСА несколько меньше, чем для последующих КСА. Это связано с тем, что перед возникновением первого КСА структура циркона является еще неповрежденной, и поэтому восстановление структуры более эффективно.

В целом полученные результаты указывают на то, что в цирконе каждое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Таким образом, наиболее корректной моделью для описания авторадиационных повреждений структуры циркона является модель «прямой аморфизации».

5 Выводы

Механизмы радиационного разрушения циркона были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (методом МД моделирования). Моделирования были выполнены в грид-среде с использованием виртуальной организации ВО «GEOPARD».

Рассмотрено формирование поврежденной области в цирконе. Движение атома тория с энергией 20 кэВ приводит к его соударению с другими атомами системы. Показано, что энергия атома отдачи затрачивается на создание каскада смещенных атомов (КСА), что в свою очередь приводит к формированию поврежденной области в структуре циркона.

Рассмотрено формирование френкелевских пар (ФП), возникающих в цирконе в результате движения атома тория. Результаты показывают, что количество дефектов в поврежденной области после установления равновесия составляет от 480 до 4970 в зависимости от использованных потенциалов.

Установлено, что результаты МД моделирования согласуются с экспериментальными данными лишь в случае использования потенциала «Zircon 3», который включает часть параметров, выведенных из квантово-химических вычислений взаимодействий Si-O в тетраэдрах SiO₄.

С использованием потенциала «Zircon 3» изучено формирование дефектов при перекрытии трех каскадов смещенных атомов. Результаты показывают, что количество накопленных в структуре циркона дефектов увеличивается практически линейно с увеличением количества КСА. Также показано, что в цирконе каждое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Полученные результаты указывают на то, что модель «прямой аморфизации» является наиболее корректной для описания повреждения структуры циркона.

Результаты данного исследования могут быть использованы при решении как фундаментальных, так и прикладных проблем, связанных с изоляцией и захоронением высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО). В частности эти результаты могут быть использованы для оценки радиационной устойчивости матриц, предложенных для утилизации ВАО. С помощью проведенного компьютерного моделирования можно проанализировать и спрогнозировать поведение матриц при радиационных воздействиях. Полученные результаты способствуют экономии временных и финансовых ресурсов, и, в конечном счете, способствуют выбору оптимальных матриц для изоляции радиоактивных отходов.

6 Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственной целевой научно-технической программы внедрения и применения грид-технологий на 2009–2013 годы (проект № 38/13 «Применение грид-технологий для исследования радиационно-стимулированных процессов, фазовых переходов и изоморфных замещений в минералах в связи с решением прикладных задач»).

Список литературы

- [1] M.T. Robinson: Basic physics of radiation damage production. *J. Nucl. Mater.*, 216(1): 1–28, 1994.
- [2] R. Smith (Ed.). *Atomic and ion collisions in solids and in at surfaces: theory, simulations and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997. 320 p.
- [3] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989. 385 p.
- [4] K.Trachenko, M.T. Dove, T. Geisler, I. Todorov, B. Smith. Radiation damage effects and percolation theory. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16(27): 2623–2627, 2004.
- [5] J. Yu, R. Devanathan, W.J. Weber. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon. *J. Mater. Chem.*, 19(23): 3923–3930, 2009.
- [6] Д.А. Замятин, Ю.В. Шапова, Н.Н. Ерёмин, В.С. Урусов. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования. *Тр. ИГГ УрО РАН*, 156: 303–311, 2009.
- [7] I.T. Todorov, W. Smith. DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations. *Phil. Trans. Royal Soc. A*, 362: 1835–1852, 2004.