

УДК 549.514.81 : 544.163.2 : 544.228 : 004.94

А.Е. Гречановский¹, А.Б. Брик¹, В.С. Урусов²,
Н.Н. Еремин², В.В. Радчук³, Б.Г. Шабалин⁴

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-1, г. Москва, Россия, Ленинские горы, 1

³ Институт телекоммуникаций и глобального информационного
пространства НАН Украины
03186, г. Киев, Украина, Чоколовский бульв., 13

⁴ Государственное учреждение
"Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Радиационная устойчивость циркона $ZrSiO_4$ изучена с помощью методов компьютерного моделирования для четырех различных полупирических потенциалов межатомного взаимодействия Zr–O, Si–O и O–O. Методом молекулярной динамики изучено формирование в цирконе поврежденной области после прохождения атома тория с энергией 20 кэВ. Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в цирконе. Введен параметр, характеризующий часть энергии атома тория, которая расходуется на образование френкелевских пар (ФП) — выбитых из регулярных позиций в междоузлия атомов Zr, Si, O и их вакансий. Установлено, что наименьшая смещаемость атомов, наименьшее количество ФП и наилучшее согласие с экспериментом обеспечивает потенциал, параметры которого выведены из первых принципов. Также с помощью метода молекулярной динамики было изучено перекрытие трех каскадов смещений, которые формируются после прохождения в центральной области фрагмента структуры трех атомов тория. Оказалось, что количество ФП увеличивается практически линейно с накоплением таких каскадов. Полученные результаты указывают на то, что наиболее корректная модель для описания повреждения структуры циркона — модель "прямой аморфизации".

Ключевые слова: радиационная минералогия, радиационная устойчивость минералов, метод молекулярной динамики, компьютерное моделирование структуры, дефекты Френкеля, циркон.

Введение. Одна из главных проблем утилизации отработанного ядерного топлива — выбор радиационно устойчивых матриц, которые при контакте с долгосуществующими высокоактивными отходами (ВАО) на протяжении длительного времени не будут изменять свои изоляционные свойства под воздействием радиогенных и химических факторов. В настоящее время в качестве матриц для изоляции

ВАО от переработки отработанного ядерного топлива используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Однако ВАО могут храниться в таких матрицах не более 30–40 лет.

Поэтому ведется поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками. Было установлено, что для долговременной изоляции ВАО кристаллические матрицы и керамика на их основе подходят значительно лучше. В качестве одной из наиболее перспективных матриц рассматривают силикат $ZrSiO_4$, имеющий природный аналог — минерал цир-

кон. Несмотря на то, что циркон переходит из кристаллического состояния в аморфное (метамиктное) под действием авторадии в результате альфа-распада атомов урана и тория, матрица на основе циркона, по предварительным данным, может удерживать ВАО на протяжении более длительного времени (500—2000 лет в случае загрузки 10 мас. % ^{239}Pu), чем щелочные алюмофосфатные или боросиликатные стекла (приблизительно 40—50 лет хранения). Она характеризуется высокой химической стойкостью, позволяет иммобилизовать ряд актиноидов (^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am) и другие радионуклиды, а также содержит атомы циркония, которые присутствуют среди основных элементов оболочки ТВЕЛа [6].

Как указано выше, на протяжении геологического времени альфа-распад атомов урана и тория приводит к повреждению структуры циркона и к его переходу из кристаллического состояния в рентгеноаморфное (метамиктное) [6, 13]. Каждый акт альфа-распада приводит к возникновению альфа-частицы с энергией 4,2—5,5 МэВ и тяжелого атома отдачи с энергией около 70 кэВ [13]. Процессы формирования и отжига 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. Первые результаты были получены с помощью приближения парного соударения [14]. С использованием программного комплекса *TRIM* [14] были получены такие результаты. Энергия альфа-частицы в основном рассеивается на электронах. Поэтому ее движение приводит к образованию небольшого количества френкелевских пар (ФП) (около 180) на протяжении 12 мкм. Движение атома отдачи, который характеризуется ядерными столкновениями, приводит к формированию каскада смещений в области размером около 22 нм, в которой находится около 1000 ФП.

Несмотря на определенные успехи в предсказании количества дефектов и протяженности каскада смещенных атомов (КСА), приближение парного соударения не учитывает комбинацию дефектов, а также процессы аморфизации, связанные с формированием КСА с высокой плотностью дефектов. Кроме того, в таких вычислениях используется пороговая энергия смещения атомов, которая экспери-

ментально не может быть вычислена. Следует также указать, что в ряде программ (например *TRIM*) в качестве параметра используется плотность вещества, а его структура не учитывается.

Существенное развитие суперкомпьютерных систем в последние десятилетия позволяет использовать более реалистичные способы моделирования, среди которых — моделирование методом молекулярной динамики (МД). Это один из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [3]. МД моделирование позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах). МД позволяет получать информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах в период порядка нескольких десятков пикосекунд.

На протяжении последних лет был выполнен ряд МД моделирований радиационного повреждения структуры циркона [1, 17, 21]. В этих работах авторы использовали разные наборы параметров межатомных потенциалов, что приводит к различиям в получаемых результатах.

Поэтому **целью данной работы** было изучение влияния способа получения модельных полуэмпирических потенциалов на кинетику накопления и отжига дефектов, возникающих в цирконе в результате движения в нем атома тория.

Методика моделирования. Метод МД 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. В большинстве таких модельных "экспериментов" атомы наделяются некоторыми эффективными зарядами, величина которых зависит от степени ковалентности межатомных связей и может изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных зарядов ионов (для ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех электростатических зарядов между собой, в потенциале межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и диполь-дипольное взаимодействие между атомами с помощью короткодействующих потенциалов следующего вида:

а) потенциал Букингема

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

где 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

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

где D — энергия диссоциации связи между атомами (эВ), α — параметр мягкости (Å⁻¹), r_0 — стандартная длина связи между атомами (Å).

В структуре циркона выбирается фрагмент, содержащий 1,0–1,5 млн атомов.

Один из атомов циркония замещается атомом тория. На малых межатомных расстояниях (меньше 1 Å) используется потенциал *ZBL*, который вводится для учета сильного

межъядерного отталкивания [17]. Временной шаг моделирования как правило составляет 0,5–1,0 фс в зависимости от типа атомов минерала, от его структуры и температуры моделирования.

Энергия атома тория выбирается из расчета 25–50 атомов на один эВ в зависимости от упругих свойств минерала, чтобы все атомы, формирующие КСА, находились в центральной части фрагмента структуры. Таким образом, для фрагмента структуры, состоящего из 1 млн атомов, была выбрана энергия 20 кэВ.

В результате критического анализа характеристик различных программ по МД моделированию авторы выбрали программный комплекс *DL_POLY* [16], разработанный для моделирования фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

Межатомные потенциалы взаимодействия. Перед началом МД моделирования были критически рассмотрены четыре набора параметров межатомных потенциалов, имеющихся в литературе, и сравнены основные результа-

Таблица 1. Наборы параметров межатомных потенциалов, использованных при моделировании циркона

Table 1. Sets of parameters of interatomic potentials used in zircon simulation

Набор <i>Zircon 1/Zircon 1-TBP</i> , заряды на атомах: $q(\text{Zr}) = 2,8 e_0$, $q(\text{Si}) = 2,2 e_0$, $q(\text{O}) = -1,25 e_0$					
	Связь	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶	R_{max} , Å
Потенциал Букингема	Zr–O	1139,9	0,315	0,0	8,0
	O–O	4048,394	0,27047	0,0	8,0
	Si–O	301,0	0,318	0,0	8,0
Потенциал Морзе	Связь	D , эВ	α , Å ⁻¹	r_0 , Å	R_{max} , Å
	Zr–Si	1,45	1,85	2,5	8,0
Трехчастичный потенциал	Атом 1	Атом 2	Атом 3	k_B , эВ · град ⁻²	Θ , град
	Si	O	O	1,09724	109,47
Набор <i>Zircon 2</i> , заряды на атомах: $q(\text{Zr}) = 3,428 e_0$, $q(\text{Si}) = 1,356 e_0$, $q(\text{O}) = -1,196 e_0$					
	Связь	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶	R_{max} , Å
Потенциал Букингема	Zr–O	1477,0	0,317	0	8,0
	O–O	9245,0	0,2617	100,0	8,0
Потенциал Морзе	Связь	D , эВ	α , Å ⁻¹	r_0 , Å	R_{max} , Å
	Si–O	1,252	2,83	1,627	8,0
Набор <i>Zircon 3</i> , заряды на атомах: $q(\text{Zr}) = 2,4 e_0$, $q(\text{Si}) = 2,4 e_0$, $q(\text{O}) = -1,2 e_0$					
	Связь	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶	R_{max} , Å
Потенциал Букингема	Zr–O	17243,394	0,2265	128,3513	8,0
	O–O	1388,773	0,3623	175,0	8,0
	Si–O	18003,7572	0,2052	133,5381	8,0

ты статического расчета структуры и свойств циркона.

Для первого набора параметров межатомных потенциалов *Zircon 1* [1] взаимодействия Zr–O, Si–O и O–O взяты в виде букингемовского потенциала (табл. 1). Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов (табл. 1), были оптимизированы с помощью программного комплекса *GULP* [8] с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов, постоянных упругости и термодинамических свойств. Структурные параметры для циркона взяты из [12], постоянные упругости из [10], теплоемкость и энтропия из [2, 5].

Второй набор параметров межатомных потенциалов *Zircon 1-TBP*, кроме межатомных потенциалов из набора *Zircon 1*, включал "трехчастичное взаимодействие" (потенциал изгиба угла связи) в тетраэдре SiO₄:

$$V_{ijk}(\theta) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2, \quad (3)$$

где k_B — силовая константа (эВ·град⁻²), θ — угол (град), θ_0 — "оптимальный" тетраэдрический угол O–Si–O (109,47 град).

Для третьего набора параметров межатомных потенциалов *Zircon 2* [17] взаимодействия Zr–O и O–O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si–O — в виде потенциала Морзе (табл. 1). Параметры этого набора потенциалов оптимизированы с использованием программного комплекса *GULP*.

Четвертый набор параметров межатомных потенциалов *Zircon 3* [21] значительно отличается от предыдущих тем, что часть этих параметров была найдена в результате квантово-химических расчетов структуры малых фрагментов ("из первых принципов"), тогда как все предыдущие потенциалы были получены путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик циркона при варьировании параметров потенциалов.

Результаты и их обсуждение. Сравнение экспериментальных и расчетных значений структуры, физических и термодинамических свойств циркона для четырех потенциалов (*Zircon 1*, *Zircon 1-TBP*, *Zircon 2*, *Zircon 3*) было проведено нами ранее [18] с помощью программного комплекса *GULP* (табл. 2).

В скобках указана разница между расчетными и экспериментальными значениями параметров в процентах. Видно, что добавление трехчастичного потенциала незначительно влияет на структурные и упругие параметры и в некоторой степени на термодинамические параметры. Можно отметить, что значение модуля сжатия значительно лучше воспроизводится потенциалами *Zircon 2* и *Zircon 3*. С другой стороны, для этих потенциалов модуль сдвига воспроизводится хуже.

Для изучения поведения ФП в процессе радиационного разупорядочения циркона была рассчитана энергия их образования с помо-

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для четырех наборов параметров межатомных потенциалов
Table 2. Comparison of experimental and calculated data for four sets of parameters of interatomic potentials

Параметр	Эксперимент	<i>Zircon 1</i>	<i>Zircon 1-TBP</i>	<i>Zircon 2</i>	<i>Zircon 3</i>
a , Å	6,607	6,613 (0,09)	6,617 (0,15)	6,641 (0,51)	6,560 (-0,71)
c , Å	5,982	6,011 (0,48)	6,000 (0,30)	5,900 (-1,37)	6,147 (2,76)
$d(\text{Si-O})$, Å	1,620	1,581 (-2,42)	1,580 (-2,45)	1,578 (-2,59)	1,597 (-1,43)
$d(\text{Zr-O}_1)$, Å	2,130	2,133 (0,13)	2,130 (0,00)	2,148 (0,81)	2,119 (-0,52)
$d(\text{Zr-O}_2)$, Å	2,269	2,371 (4,50)	2,376 (4,73)	2,312 (1,91)	2,384 (5,07)
C_{11} , ГПа	424,0	313,5 (-26,1)	316,0 (-25,5)	434,4 (2,5)	454,6 (7,2)
C_{33} , ГПа	490,0	377,1 (-23,1)	380,3 (-22,4)	519,0 (5,9)	435,5 (-11,1)
C_{44} , ГПа	114,0	76,6 (-32,8)	77,0 (-32,5)	106,6 (-6,5)	95,8 (-16,0)
C_{66} , ГПа	49,0	46,2 (-5,7)	47,3 (-3,4)	31,5 (-35,7)	63,5 (29,7)
C_{12} , ГПа	70,0	44,1 (-36,9)	44,9 (-35,9)	48,0 (-31,4)	118,8 (69,8)
C_{13} , ГПа	149,0	95,4 (-36,0)	95,2 (-36,1)	146,9 (-1,4)	146,2 (-1,9)
K , ГПа	223,9	161,8 (-27,8)	162,8 (-27,3)	226,1 (1,0)	240,8 (7,5)
G , ГПа	66,6	84,9 (27,5)	85,9 (28,9)	99,4 (49,3)	107,1 (60,8)
S_{300} , Дж/(К·моль)	84,6	96,2 (13,6)	94,0 (11,1)	75,7 (-10,6)	77,8 (-8,1)
C_{300} , Дж/(К·моль)	98,6	108,1 (9,4)	106,8 (8,1)	93,9 (-5,0)	92,4 (-6,5)

стью классической модели "вложенных сфер" Мотта-Литтлтона (МЛ) [9]. Согласно методу МЛ с использованием программного комплекса *GULP* были рассчитаны значения энергии ФП $E_{FP} = E_V + E_I$, где E_V и E_I — энергии образования, соответственно, вакансии и междоузлия. Результаты расчетов энергии ФП для атомов Zr, Si и O для всех четырех потенциалов представлены в табл. 3, в которой приведены также значения энергии ФП, полученные из первых принципов $E_{FP, theor}$ [4].

Видно, что разница между рассчитанными значениями энергии ФП для изучаемых потенциальных наборов E_{FP} и значениями, полученными из первых принципов $E_{FP, theor}$ $\Delta E_{FP} = E_{FP} - E_{FP, theor}$ меньше всего для потенциала *Zircon 3*. Отметим также, что ΔE_{FP} для атомов Zr и Si меньше для потенциала *Zircon 1-TBP*, чем для потенциала *Zircon 1*.

Теперь рассмотрим формирование поврежденной области в цирконе. Движение атома тория с энергией 20 кэВ приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются из положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы. Таким образом, энергия атома отдачи затрачивается на создание КСА, что приводит к формированию поврежденной области в структуре циркона.

Было рассчитано количество ФП, которые возникают в цирконе в результате движения атома тория (рис. 1). Результаты показывают, что в начале движения этого атома формируется КСА, количество ФП в котором достигает значений $N_{max} = 5300-61900$ в зависимости от выбора потенциала. Количество ФП в поврежденной области составляет $N_f = 480-4970$.

Введен параметр δ , характеризующий часть энергии атома тория, которая расходуется на

формирование ФП в КСА и рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{1}{E_{PKA}} (E_{FP}(Zr) \cdot N_f(Zr) + E_{FP}(Si) \cdot N_f(Si) + E_{FP}(O) \cdot N_f(O)), \quad (4)$$

где $E_{FP}(Zr)$, $E_{FP}(Si)$, $E_{FP}(O)$ — энергия ФП атомов Zr, Si и O, $N_f(Zr)$, $N_f(Si)$, $N_f(O)$ — количество ФП атомов Zr, Si и O в конце моделирования, E_{PKA} — энергия атома тория. Вычисления для потенциалов *Zircon 1*, *Zircon 1-TBP*, *Zircon 2*, *Zircon 3* дают значения 4,65, 3,72, 1,98 и 0,68. Таким образом, физически приемлемые значения (<1) получаются лишь для потенциала *Zircon 3*.

Кроме того, как известно из экспериментов по РФФА и ЯМР, количество дефектов, формирующихся в структуре циркона, составляет 4000 атомов на один α -распад [7, 11]. Большинство из этих дефектов формируются в структуре вследствие движения атома тория с начальной энергией 70 кэВ. Поэтому результаты МД моделирования согласуются с экспериментальными данными лишь в случае использования потенциала *Zircon 3*.

Для дальнейшего исследования кинетики накопления и отжига дефектов был проведен ряд моделирований с использованием потенциала *Zircon 3*.

Известно, что радиационное повреждение, возникающее в минералах, приводит к одновременному накоплению точечных дефектов и аморфных областей, в которых отсутствует дальний порядок. Аморфные области при этом как правило перекрываются между собой. Предполагается, что процессы локальной аморфизации происходят вследствие спонтанного разрушения локальной структуры кристалла и дальнего порядка. Это происходит в результате высокой локальной концентрации дефек-

Таблица 3. Сравнение значений энергии френкелевских пар, рассчитанных согласно методу Мотта-Литтлтона, для четырех наборов параметров межатомных потенциалов со значениями энергии, полученными из первых принципов
Table 3. Comparison of energies of Frenkel pairs calculated with Mott-Littleton method for four sets of parameters of interatomic potentials with ab initio calculated energies

Атомы	E_{FP} (метод МЛ), эВ				$E_{FP, theor}$ (ab initio), эВ
	<i>Zircon 1</i>	<i>Zircon 1-TBP</i>	<i>Zircon 2</i>	<i>Zircon 3</i>	
Zr	16,50	17,46	31,34	21,04	24,0
Si	10,98	11,56	6,46	19,05	22,9
O	9,73	9,32	10,63	10,42	7,3

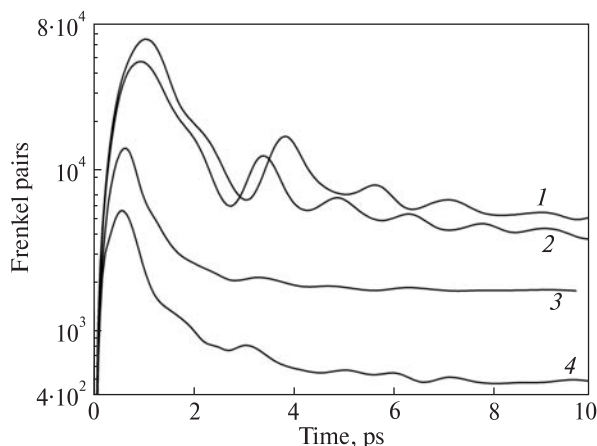


Рис. 1. Общее количество френкелевских пар для потенциалов Zircon 1 (кривая 1), Zircon 1-TBP (кривая 2), Zircon 2 (кривая 3), Zircon 3 (кривая 4) в зависимости от времени

Fig. 1. Total number of Frenkel pairs versus time for Zircon 1 (1), Zircon 1-TBP (2), Zircon 2 (3), and Zircon 3 (4) potentials

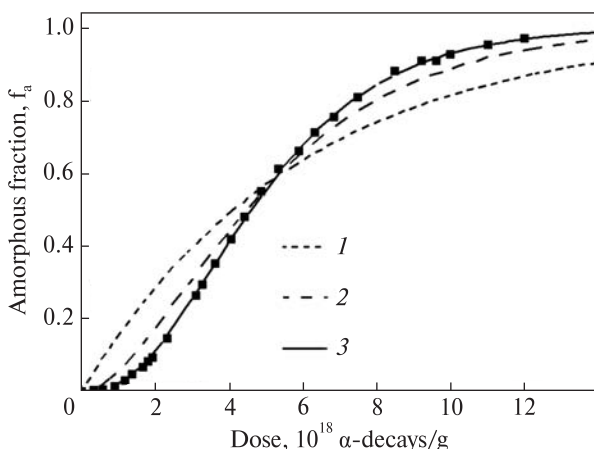


Рис. 2. Зависимость степени аморфизации в цирконе от дозы авторадации [20]

Fig. 2. Amorphization degree of zircon versus self-radiation dose [20]

тов, когда свободная энергия области с высокой дефектностью станет равной свободной энергии аморфного состояния [15]. Высокая локальная концентрация дефектов, необходимая для аморфизации, может быть достигнута как в каскаде смещений, возникающих при движении ядра отдачи, так и при перекрывании нескольких каскадов смещений, при котором локальная концентрация дефектов возрастает.

В соответствии с моделью "прямой аморфизации" любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области [19]. Уменьшение

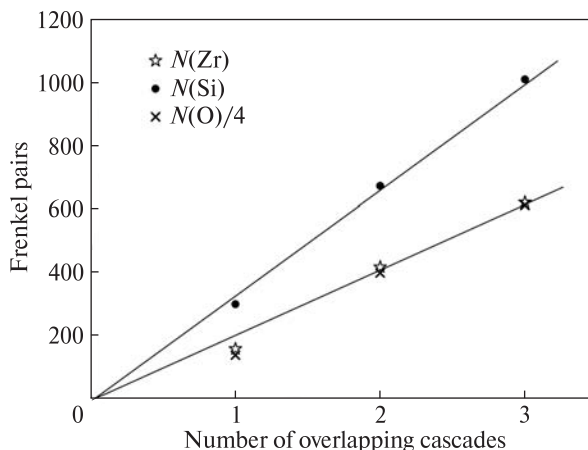


Рис. 3. Зависимость количества френкелевских пар от количества перекрывающихся каскадов смещений

Fig. 3. The number of Frenkel pairs versus the number of close overlapping cascades

доли кристаллической фазы при каждом α -распаде можно описать уравнением

$$f_a = 1 - \exp(-B_a D), \quad (5)$$

где f_a — массовая доля аморфной фазы, B_a — масса образца, переходящего в аморфное состояние при одном α -распаде, D — доза облучения (расп/г).

Также была разработана модель "одинарного перекрывания" (перекрывание двух каскадов смещенных атомов)

$$f_a = 1 - [(1 + B_a D) \exp(-B_a D)] \quad (6)$$

и модель "двойного перекрывания" (перекрывание трех каскадов смещенных атомов)

$$f_a = 1 - [(1 + B_a D + B_a^2 D^2) \exp(-B_a D)]. \quad (7)$$

Зависимость степени аморфизации в цирконе от дозы авторадации для разных моделей приведена на рис. 2.

Для подтверждения той или иной модели с помощью метода МД было изучено перекрывание каскадов смещенных атомов. С этой целью в выбранном фрагменте структуры было проведено МД моделирование трех 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 (рис. 3), что количество дефектов, которые образуются в структуре циркона, увеличивается практически ли-

нейно 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, формирующихся после прохождения первого КСА, несколько меньше, чем для последующих КСА. Это связано с тем, что перед возникновением первого КСА структура циркона еще не повреждена и поэтому восстановление ее более эффективно.

В целом, полученные результаты указывают на то, что в цирконе каждое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Таким образом, наиболее корректная модель для описания повреждения структуры циркона — модель "прямой аморфизации".

Выводы. Механизмы радиационного разрушения циркона были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (метод МД моделирования).

Рассмотрено формирование поврежденной области в цирконе. Движение атома тория с энергией 20 кэВ приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются из положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смешивают другие атомы. Таким образом, энергия атома отдачи затрачивается на создание КСА, что приводит к формированию поврежденной области в структуре циркона.

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.

Метод МД с использованием потенциала *Zircon 3* дал возможность изучить перекрывание каскадов смещенных атомов. Результаты показали, что количество дефектов, образующихся в структуре циркона, увеличивается практически линейно с накоплением количества КСА. Количество формирующихся ФП атомов Zr и O с учетом их содержания в цирконе меньше, чем в случае атомов Si. В целом, полученные результаты указывают на то, что в цирконе каждое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Таким образом, наиболее корректная модель для описания повреждения структуры циркона — модель "прямой аморфизации".

Результаты данного исследования могут быть использованы при решении как фундаментальных, так и прикладных проблем, связанных с изоляцией и захоронением 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 — выбору оптимальных матриц для изоляции радиоактивных отходов.

Работа выполнена в рамках проекта научно-исследовательских работ молодых ученых НАН Украины (научная работа "Исследование радиационно-стимулируемых процессов в цирконе в связи с решением проблем геохронологии и поиском редкоземельных элементов").

ЛИТЕРАТУРА

1. *Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Тр. ИГГ УрО РАН. — 2009. — **156**. — С. 303–311.
2. *Ahrens T.J.* Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants. — Washington : AGU Ref., 1995. — Shelf. 2. — 354 p.
3. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. — Oxford : Clarendon Press, 1989. — 385 p.
4. *Crocombette J.-P.* Theoretical study of point defects in crystalline zircon // Phys. Chem. Miner. — 1999. — **27**, No 2. — P. 138–143.
5. *Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J. et al.* Molecular dynamics simulation of disordered zircon // Phys. Rev. B. — 2004. — **69**. — P. 064115-1–064115-9.
6. *Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W.* Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // Progr. Nucl. Energy. — 1995. — **29**, No 2. — P. 63–127.
7. *Farnan I., Salje E.K.H.* The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ²⁹Si nuclear magnetic resonance // J. Appl. Phys. — 2001. — **89**, No 4. — P. 2084–2090.
8. *Gale J.D., Rohl A.L.* The General Utility Lattice Program (GULP) // Mol. Simul. — 2003. — **29**, No 5. — P. 291–341.
9. *Mott N.F., Littleton M.J.* Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts // Trans. Faraday Soc. — 1938. — **34**. — P. 485–495.
10. *Özkan H., Cartz L., Jamieson J.C.* Elastic constants of nonmetamict zirconium silicate // J. Appl. Phys. — 1974. — **45**. — P. 556–562.

11. Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2000. — 12, No 11. — P. 2401—2412.
12. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet // *Amer. Miner.* — 1971. — 56, No 5/6. — P. 782—790.
13. Shpak A.P., Grechanovsky A.E., Lytovchenko A.S. et al. Influence of temperature and uranium on the radiation stability of zircon // *J. Nucl. Mater.* — 2005. — 347. — P. 73—76.
14. Smith R. Atomic and ion collisions in solids and in at surfaces: theory, simulations and applications. — Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1997. — 320 p.
15. Swanson M.L., Parsons J.R., Hoelke C.W. Damaged regions in neutron-irradiated and ion-bombarded Ge and Si // *Rad. Eff.* — 1971. — 9, No 3. — P. 249—56.
16. Todorov I.T., Smith W. DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* — 2004. — 362. — P. 1835—1852.
17. Trachenko K., Dove M.T., Geisler T. et al. Radiation damage effects and percolation theory // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2004. — 16, No 27. — P. 2623—2627.
18. Urusov V.S., Grechanovsky A.E., Eremin N.N. Mechanisms of radiation damage of zircons deduced from computer simulation // *Geology of Ore Deposits.* — 2012. — 54, No 5. — P. 398—409.
19. Webb R.P., Carter G. The Effects of Annealing Upon the Accumulation of Amorphousness in a Composite Model of Disorder Production // *Rad. Eff.* — 1981. — 59, No 1/2. — P. 69—76.
20. Weber W.J. Radiation-induced defects and amorphization in zircon // *J. Mater. Res.* — 1990. — 5, No 11. — P. 2687—2697.
21. Yu J., Devanathan R., Weber W.J. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // *J. Mater. Chem.* — 2009. — 19, No 23. — P. 3923—3930.
6. Ewing, R.C., Weber, W.J. and Clinard, F.W. (1995), "Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 29 No. 2, pp. 63-127.
7. Farnan, I. and Salje, E.K.H. (2001), "The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ²⁹Si nuclear magnetic resonance", *Journal of Applied Physics*, Vol. 89 No. 4, pp. 2084-2090.
8. Gale, J.D. and Rohl, A.L. (2003), "The General Utility Lattice Program (GULP)", *Molecular Simulation*, Vol. 29 No. 5, pp. 291-341.
9. Mott, N.F. and Littleton, M.J. (1938), "Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 34, pp. 485-495.
10. Özkan, H., Cartz, L. and Jamieson, J.C. (1974), "Elastic constants of nonmetamict zirconium silicate", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, pp. 556-562.
11. Rios, S., Salje, E.K.H., Zhang, M. and Ewing, R.C. (2000), "Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12 No. 11, pp. 2401-2412.
12. Robinson, K., Gibbs, G.V. and Ribbe, P.H. (1971), "The structure of zircon: a comparison with garnet", *American Mineralogist*, Vol. 56 No. 5-6, pp. 782-790.
13. Shpak, A.P., Grechanovsky, A.E., Lytovchenko, A.S., Legkova, G.V. and Sayenko, S.Yu. (2005), "Influence of temperature and uranium on the radiation stability of zircon", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 347, pp. 73-76.
14. Smith, R. (1997), *Atomic and ion collisions in solids and in at surfaces: theory, simulations and applications*, Cambridge University Press, Cambridge.
15. Swanson, M.L., Parsons, J.R. and Hoelke, C.W. (1971), "Damaged regions in neutron-irradiated and ion-bombarded Ge and Si", *Radiation Effects and Defects in Solids*, Vol. 9 No. 3, pp. 249-256.
16. Todorov, I.T. and Smith, W. (2004), "DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 362, pp. 1835-1852.
17. Trachenko, K., Dove, M.T., Geisler, T., Todorov, I. and Smith, B. (2004), "Radiation damage effects and percolation theory", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16 No. 27, pp. 2623-2627.
18. Urusov, V.S., Grechanovsky, A.E. and Eremin, N.N. (2012), "Mechanisms of radiation damage of zircons deduced from computer simulation", *Geology of Ore Deposits*, Vol. 54 No. 5, pp. 398-409.
19. Webb, R.P. and Carter, G. (1981), "The Effects of Annealing Upon the Accumulation of Amorphousness in a Composite Model of Disorder Production", *Radiation Effects and Defects in Solids*, Vol. 59 No. 1-2, pp. 69-76.
20. Weber, W.J. (1990), "Radiation-induced defects and amorphization in zircon", *Journal of Materials Research*, Vol. 5 No. 11, pp. 2687-2697.
21. Yu, J., Devanathan, R. and Weber, W.J. (2009), "Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19 No 23, pp. 3923-3930.

Поступила 02.12.2013

REFERENCES

1. Zamyatin, D.A., Shhapova, Yu.V., Eryomin, N.N. and Urusov, V.S. (2009), "Struktura i termodinamicheskie svojstva tverdyx rastvorov cirkon-koffinit po dannym polue'mpiricheskogo atomisticheskogo modelirovaniya", *Trudy Instituta geologii i geoximii UrO RAN*, Vol. 156, pp. 303-311.
2. Ahrens, T.J. (1995), *Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants*, Shelf. 2, AGU Reference, Washington.
3. Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1989), *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford.
4. Crocombette, J.-P. (1999), "Theoretical study of point defects in crystalline zircon", *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 27 No. 2, pp. 138-143.
5. Devanathan, R., Corrales, L.R., Weber, W.J., Chartier, A. and Meis, C. (2004), "Molecular dynamics simulation of disordered zircon", *Physical Review B*, Vol. 69, pp. 064115-1-064115-9.

Received 02.12.2013

О.Є. Гречанівський¹, О.Б. Брик¹, В.С. Урусов²,
М.М. Єрьомін², В.В. Радчук³, Б.Г. Шабалін⁴

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com

² Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищої
проф. освіти "Московський державний
університет ім. М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-1, Москва, Росія, Ленінські гори, 1

³ Інститут телекомунікацій глобального
інформаційного простору НАН України
03186, Київ-186, Україна. Чоколовський б-р, 13

⁴ Державна установа "Інститут геохімії навколишнього
середовища НАН України"
03680, Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а

РАДІАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Радіаційна стійкість циркону $ZrSiO_4$ досліджена за допомогою методів комп'ютерного моделювання для чотирьох різних напівемпіричних потенціалів міжатомної взаємодії Zr–O, Si–O та O–O. Методом молекулярної динаміки вивчено формування в цирконі пошкодженої області після проходження атома торію з енергією 20 кеВ. Проаналізований розподіл міжвузлових атомів кисню в цирконі. Введений параметр, що характеризує частину енергії атома торію, яка витрачається на утворення френкелівських пар (ФП) — вибитих з регулярних позицій у міжвузловини атомів Zr, Si, O та їхніх вакансій. Встановлено, що найменшу зміщеність атомів, найменшу кількість ФП і найкращу узгодженість з експериментом забезпечує потенціал, параметри якого виведені з перших принципів. Також за допомогою методу молекулярної динаміки було вивчено перекривання трьох каскадів зміщень, які формуються після проходження в центральній області фрагмента структури трьох атомів торію. Виявилось, що кількість ФП збільшується практично лінійно з накопиченням таких каскадів. Одержані результати вказують на те, що найбільш коректна модель для опису пошкодження структури циркону — модель "прямої аморфізації".

Ключові слова: радіаційна мінералогія, радіаційна стійкість мінералів, метод молекулярної динаміки, комп'ютерне моделювання структури, дефекти Френкеля, циркон.

A.E. Grechanovsky¹, A.B. Brik¹, V.S. Urusov²,
N.N. Eremin², V.V. Radchuk³, B.G. Shabalin⁴

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine

² Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, GSP-1, 119992, Moscow, Russia
E-mail: grechanovsky@gmail.com

³ Institute of Telecommunications and Global
Information Space of the NAS of Ukraine
13, Chokolovsky Blvd., 03186, Kyiv-186, Ukraine

⁴ State institution "Institute of Environmental
Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34a, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine

RADIATION RESISTANCE OF ZIRCON BY COMPUTER SIMULATION DATA

Vitrification of nuclear wastes into glass is the most widespread method of their treatment. However, the service life of such matrices is no longer than 30–40 years. An alternative to vitrification of nuclear wastes is utilization of high-level radioactive waste in ceramic matrices. Zircon $ZrSiO_4$ is considered to be one of the most promising matrices. The objective of this work was to study radiation damage in zircon due to α -decays using computer simulation methods. The molecular dynamics method (MD) consists in calculating the paths of motion of all atoms in the system based on Newton's second law. In addition to the Coulomb interaction of all electrostatic charges, the interatomic potentials take into account short-range interaction between atoms. Four interatomic potentials available in the literature have been critically considered before MD simulation. The radiation resistance of zircon was studied for these potentials using computer simulation methods. The formation of atomic displacement cascade after the passage of the initially knocked-out Th atom with energy of 20 keV was investigated using the MD method. It has been established that the lower the mobility of atoms, the lower the number of FP, and the most reasonable consistency with experimental data is provided by potential with parameters derived from quantum-chemical calculations. Close overlap of three atomic displacement cascades was also studied using the MD simulation method. Results show that the number of Frenkel pairs increases nearly linearly with number of such cascades. These results also indicate that most correct model of zircon amorphization is the direct impact model of amorphization.

Keywords: radiation mineralogy, radiation resistance of minerals, molecular dynamics method, computer simulation of structure, Frenkel defects, zircon.