

УДК 549.61 : 530; 544.163.2 : 544.228

© **В.В. Радчук**¹, д-р геол. наук, зав. отделом;
А.Е. Гречановский², канд. физ.-мат. наук, старш. научн. сотрудник;
А.Б. Брик², д-р физ.-мат. наук, чл.-корр. НАН Украины, зав.отделом;
Б.Г. Шабалин³, д-р геол. наук, зав. отделом

¹Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины,
г. Киев;

²Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П .Семенко НАН Украины,
г. Киев;

³Государственное предприятие «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»,
г. Киев

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В МИНЕРАЛАХ В СВЯЗИ С РЕШЕНИЕМ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ, МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ (ЧАСТЬ ВТОРАЯ)

Радиационная устойчивость кварца SiO_2 , фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, пирохлора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и периклаза MgO изучена методами компьютерного моделирования. Количество пар Френкеля, которые формируются в структуре минерала после прохождения радиационно выбитого атома тория с энергией 20 кэВ, рассчитано с помощью метода молекулярной динамики. Неэмпирические расчеты методом Хартри-Фока с применением гибридного функционала B3LYP были выполнены для вычисления эффективных зарядов атомов кислорода в минералах. Установлено, что радиационная устойчивость исследованных минералов в значительной степени зависит от типа структуры и от значений эффективных зарядов атомов кислорода. Также установлено, что радиационная устойчивость координационных структур значительно выше, чем ранее изученных островных структур циркона ZrSiO_4 и ксенотима YPO_4 .

Ключевые слова: радиационная устойчивость минералов, изоляция радиоактивных отходов, компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов, дефекты Френкеля, молекулярная динамика и расчет каскадов смещенных атомов.

1. Вступление

Данная статья является второй частью нашей работы [1], в которой с помощью компьютерного моделирования описаны радиационно-стимулированные процессы, обусловленные

авторадіаційним облученням, радіаційна стійкість і механізми аморфізації мінералів з островною структурою. Нижче з допомогою аналогічних методів і підходів описані радіаційно-стимульовані процеси аморфізації кристалічної решітки мінералів з другим (координатним) типом структури.

Все зростаюча роль атомних електростанцій в виробництві електроенергії, широке використання радіонуклідів в науці і техніці і роста, в цій зв'язі, ймовірність виникнення нештатних радіаційних ситуацій обумовлюють інтерес до дослідженню радіаційно-стимульованих процесів в мінералах. Результати цих досліджень мають велике значення для вирішення широкого кола як фундаментальних, так і прикладних завдань. Фундаментальні завдання пов'язані, зокрема, з вивченням механізмів формування радіаційних дефектів в мінералах, а також факторів, які визначають радіаційну стійкість мінералів і гірських порід [2]. Прикладні завдання пов'язані з ретроспективною дозиметрією, з ізоляцією радіоактивних відходів (РАО) і з вирішенням різних екологічних проблем [3–7], обумовлених розвитком атомної енергетики. Відомо, що в останні десятиліття в ряду країн наметилася тенденція збільшення використання електроенергії, вироблюваної на АЕС. Так, за даними МАГАТЄ за 2009 рік частка електроенергії, вироблюваної на АЕС, становить 75 % в Франції, 49 % в Україні, 20 % в США, 18 % в РФ. З іншої сторони, сучасний стан і перспективи розвитку атомної енергетики пов'язані з здатністю ефективного і безпечного поводження з ядерними відходами. Розвиток атомної енергетики породжує ряд проблем, які стосуються ізоляції довгоживучих РАО в глибокі (більше сотні метрів від поверхні) геологічні сховища. Однією з головних проблем в цьому сенсі є вибір радіаційно стійких матриць, які при контакті з довгоіснуючими високоактивними відходами (ВАО) протягом тривалого часу не будуть змінювати свої ізоляційні властивості під впливом радіогенних і хімічних факторів. В даний час як матриць для ізоляції ВАО, отримуваних при переробці використаного ядерного палива, використовують алюмофосфатні або боросилікатні скла, однак довговічність цих матриць невелика. Було встановлено, що для довготривалої ізоляції ВАО кристалічні матриці і кераміка на їх основі підходять значно краще. В даний час розроблено цілий ряд керамічних матеріалів для ізоляції ВАО, включаючи збройний плутоній. Активно досліджуються матеріали на основі перовскіта CaTiO_3 , цирконіта $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, бадделіта ZrO_2 , циркону ZrSiO_4 , сфена $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, титанатних і цирконатних пірохлорів $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ і $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, монацита $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$, ксенотима YPO_4 , апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ і інших складних оксидів [8–13].

Завдання, пов'язані з створенням матриць для ізоляції радіоактивних відходів, вирішуються в першу чергу з допомогою експериментальних досліджень радіаційних характеристик мінералів, а також з допомогою експериментального вивчення властивостей гірських порід, які потенційно придатні для захоронення відходів атомної енергетики. Разом з тим, прогрес в цій області знань залежить не тільки від експериментальних досліджень, але і від розвитку методів комп'ютерного моделювання радіаційно-стимульованих процесів

в минералах [14, 15]. Это обусловлено в первую очередь тем, что при решении многих важных задач методы компьютерного моделирования позволяют существенно сэкономить материальные ресурсы и время. Кроме того, компьютерное моделирование радиационных процессов в минералах способствует созданию научных основ радиационной минералогии, поскольку с помощью моделирования можно выяснять глубинные причины, которые определяют радиационную стойкость минералов и горных пород.

Целью данной работы является обзор литературных данных и полученных нами результатов в области компьютерного моделирования радиационных процессов в минералах, а также анализ возможности использования результатов, полученных с помощью компьютерного моделирования, для решения прикладных задач, связанных с безопасной изоляцией РАО. В первой части нашего исследования [1] была приведена детальная информация о радиационной устойчивости минералов с островной структурой – циркона $ZrSiO_4$ и ксенотима YPO_4 . Ниже приведены результаты компьютерного моделирования авторадационных повреждений в структуре простых и сложных оксидов.

2. Моделирование авторадационного повреждения в структуре простых и сложных оксидов методом молекулярной динамики

В данном разделе описаны факторы, которые влияют на радиационную устойчивость простых и сложных оксидов (α -кварца SiO_2 , фторапатита $Ca_{10}[PO_4]_6F_2$, цирконолита $CaZrTi_2O_7$, соединения $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора и периклаза MgO). Процессы формирования и отжига поврежденной области, возникающей в результате α -распада, как правило, длятся десятки пикосекунд. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием α -распада проводят компьютерные модельные эксперименты. Наиболее часто при таких расчетах применяют метод молекулярной динамики (МД) [16].

Методика расчетов методом молекулярной динамики, а также межатомные потенциалы Букингема и Морзе описаны в первой части данной статьи. В качестве ядра отдачи для нанофрагментов минералов использовался выбитый атом тория (аналог атома отдачи) с энергией 20 кэВ. Все МД моделирования были выполнены с использованием пакета программ DL_POLY, разработанного для моделирования методом молекулярной динамики фрагментов структур макромолекул, полимеров, ионных систем и минералов [17].

2.1. Моделирование радиационного повреждения в кварце SiO_2

МД моделирование фрагмента структуры кварца, содержащего 954288 атомов (размеры фрагмента $237 \text{ \AA} \times 237 \text{ \AA} \times 268 \text{ \AA}$), выполнялось с использованием межатомных потенциалов Букингема [18]. После этого один атом кремния был замещен атомом тория (аналог атома отдачи), которому была сообщена скорость в направлении $[111]$, соответствующая кинетической энергии 20 кэВ.

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.1) показывает, что в момент максимального накопления дефектов ($t = 0,7$ пс) количество ФП атомов О (с учетом соотношения атомов Si и О взята величина $N_O/2$) значительно превышает N_{Si} . На протяжении релаксации структуры

кварца в интервале 0,7–17,95 пс отжиг ФП атомов О происходит быстрее, и в конце моделирования величины N_{Si} и $N_O/2$ отличаются незначительно.

На рис. 2.2 изображены размеры поврежденной области в кварце для времени $t = 0,7$ пс и $t = 17,95$ пс. Видно, что после релаксации структуры кварца длина каскада смещенных атомов составляет около 100 Å.

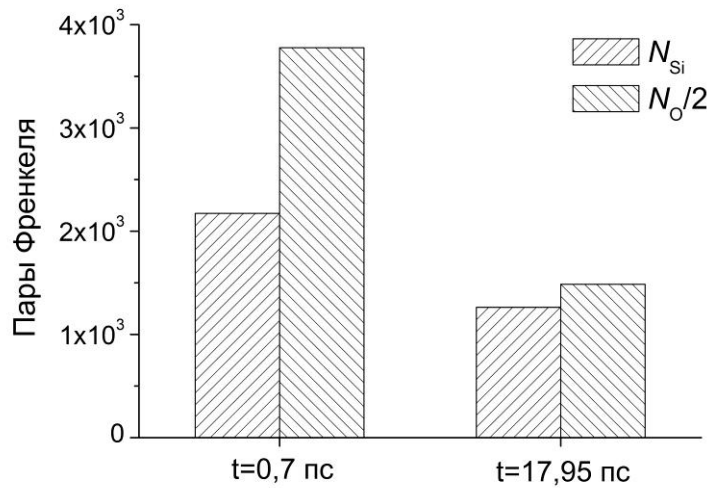


Рис. 2.1 – Количество френкелевских пар N_{Si} и $N_O/2$ для времени $t = 0,7$ пс и $t = 17,95$ пс

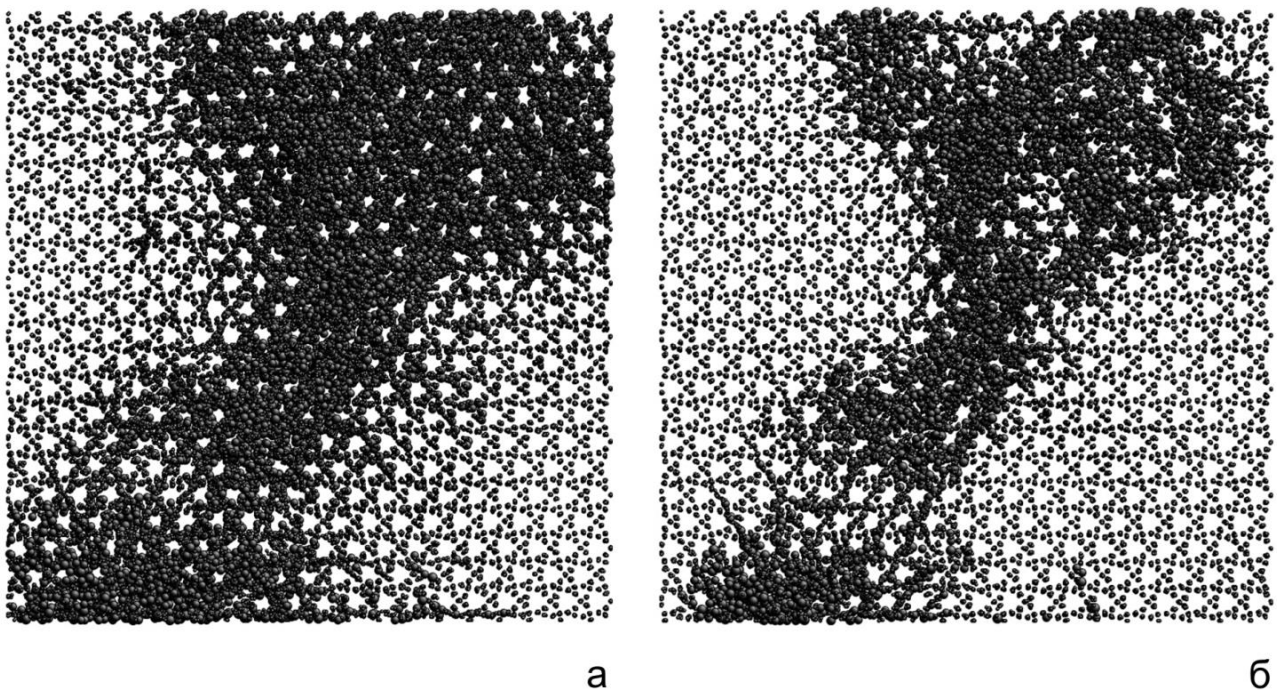


Рис. 2.2 – Размеры поврежденной области в кварце для времени $t = 0,7$ пс (а) и $t = 17,95$ пс (б). Рисунок находится в плоскости (110). Размеры фрагмента структуры составляют $100 \text{ Å} \times 100 \text{ Å}$

2.2. Моделирование радиационного повреждения в фторапатите $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

МД моделирование фрагмента структуры фторапатита, содержащего 919296 атомов (размеры фрагмента $227 \text{ \AA} \times 227 \text{ \AA} \times 262 \text{ \AA}$), выполнялось с использованием межатомных потенциалов Букингема и Морзе [19]. После этого один атом кальция был замещён атомом тория (аналог атома отдачи), которому была сообщена скорость в направлении [111], соответствующая кинетической энергии 20 кэВ.

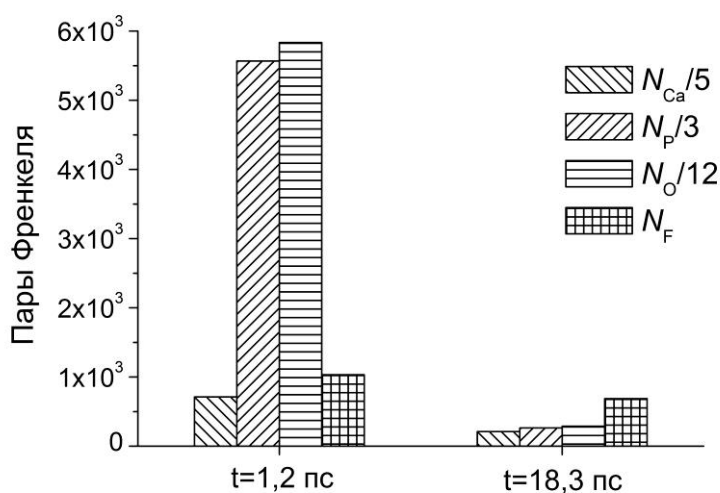


Рис. 2.3 – Количество френкелевских пар $N_{\text{Ca}}/5$, $N_{\text{P}}/3$, $N_{\text{O}}/12$ и N_{F} для времени $t = 1,2 \text{ ps}$ и $t = 18,3 \text{ ps}$

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.3) показывает, что в момент максимального накопления дефектов ($t = 1,2 \text{ ps}$) количество ФП атомов Р и О (с учетом их содержания во фторапатите) значительно превышает количество ФП атомов Са и F. Такое поведение характерно для всех фосфатов – количество тетраэдров PO_4 , которые смещаются при авторыадационных воздействиях значительно больше, чем для силикатов (даже таких радиационно неустойчивых, как кварц). Можно говорить о структуре, в которой тетраэдрические группы значительно более склонны к смещениям из своих положений равновесия. На протяжении релаксации структуры фторапатита в интервале 1,2–18,3 пс количество ФП атомов Р и О значительно уменьшается. Результаты моделирования показывают, что наиболее склонными к формированию ФП являются атомы фтора.

На рис. 2.4 изображены размеры поврежденной области в фторапатите для времени $t = 1,2 \text{ ps}$ и $t = 18,3 \text{ ps}$. Видно, что после релаксации структуры фторапатита длина каскада смещенных атомов составляет около 75 $\text{\AA}$.

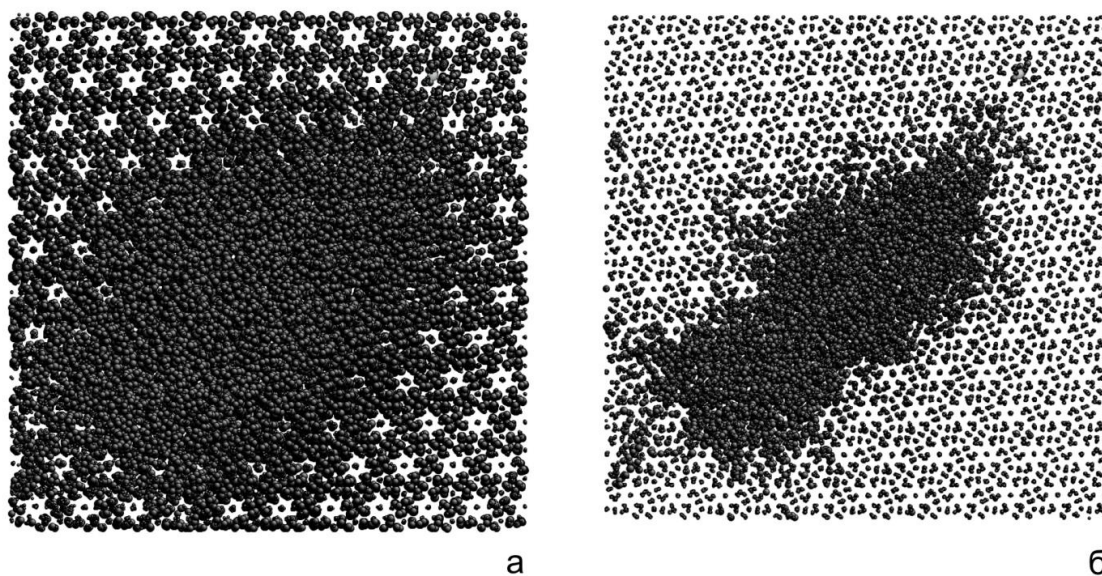


Рис. 2.4 – Размеры поврежденной области в фторapatите для времени $t = 1,2$ пс (а) и $t = 18,3$ пс (б). Рисунок находится в плоскости (110). Размеры фрагмента структуры составляют $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$

2.3. Моделирование радиационного повреждения в цирконолите $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

МД моделирование фрагмента структуры цирконолита, содержащего 633600 атомов (размеры фрагмента $198 \text{ \AA} \times 180 \text{ \AA} \times 206 \text{ \AA}$), выполнялось с использованием межатомных потенциалов Букингема [20]. После этого один атом циркония был замещён атомом тория (аналог атома отдачи), которому была сообщена скорость в направлении [111], соответствующая кинетической энергии 20 кэВ.

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.5) показывает, что в момент максимального накопления дефектов ($t = 0,53$ пс) количество ФП атомов Ti и O (с учетом их содержания в цирконолите) значительно превышает количество ФП атомов Ca и Zr. Это связано с тем, что атомы Ti характеризуются полиэдрами TiO_6 и TiO_5 , а атомы Ca и Zr – полиэдрами CaO_8 и ZrO_7 с более ионными связями Ca-O и Zr-O, чем связь Ti-O.

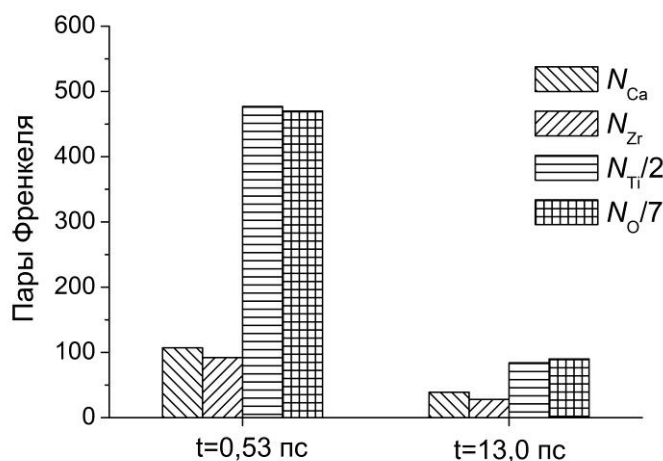


Рис. 2.5 – Количество френкелевских пар N_{Ca} , N_{Zr} , $N_{\text{Ti}}/2$ и $N_{\text{O}}/7$ для времени $t = 0,53$ пс и $t = 13,0$ пс

На протяжении релаксации структуры цирконолита в интервале 0,53–13,0 пс количество ФП атомов Ti и O значительно уменьшается. Результаты моделирования показывают, что более склонными к формированию ФП являются атомы титана и кислорода.

На рис. 2.6 изображены размеры поврежденной области в цирконолите для времени $t = 0,53$ пс и $t = 13,0$ пс. Видно, что в начале релаксации структуры цирконолита длина каскада смещенных атомов составляет около 76 Å, а в конце видны области размером 20–25 Å.

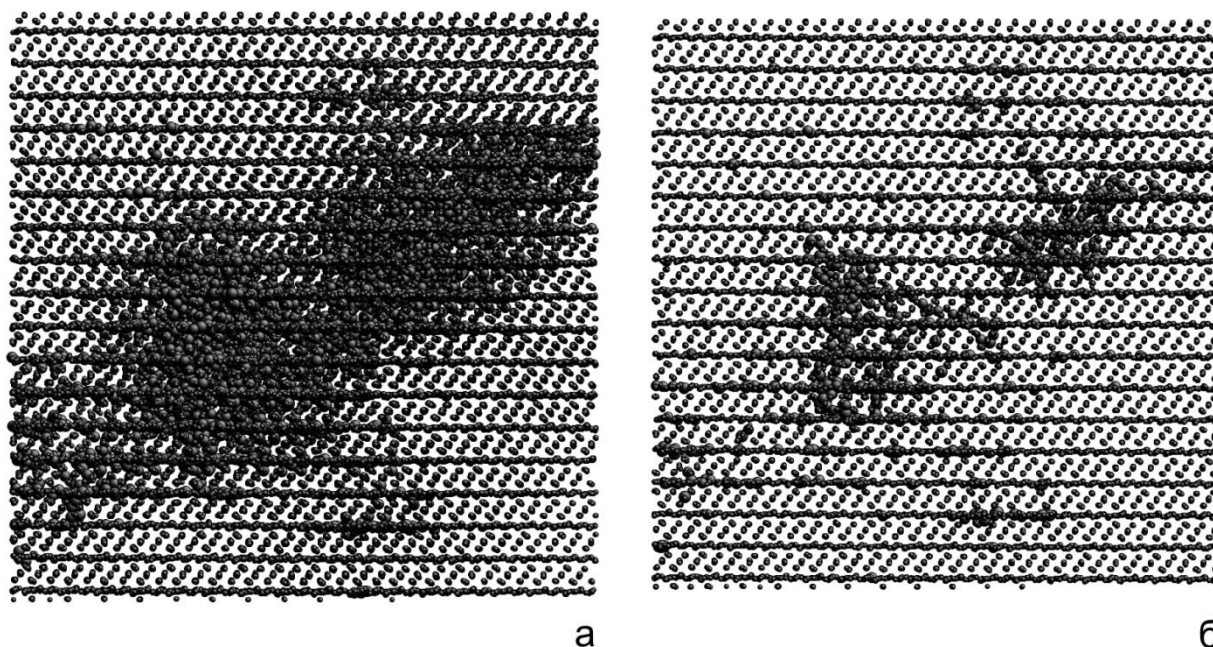


Рис. 2.6 – Размеры поврежденной области в цирконолите для времени $t = 0,53$ пс (а) и $t = 13,0$ пс (б). Рисунок находится в плоскости (101). Размеры фрагмента структуры составляют $100 \text{ Å} \times 100 \text{ Å}$

2.4. Моделирование радиационного повреждения в соединении $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора

МД моделирование фрагмента структуры пироклора, содержащего 814968 атомов (размеры фрагмента $225 \text{ Å} \times 225 \text{ Å} \times 225 \text{ Å}$), выполнялось с использованием межатомных потенциалов Букингема [21]. После этого один атом циркония был замещён атомом тория (аналог атома отдачи), которому была сообщена скорость в направлении [111], соответствующая кинетической энергии 20 кэВ.

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.7) показывает, что в момент максимального накопления дефектов ($t = 0,36$ пс) количество ФП атомов O (с учетом их содержания в пироклоре) приблизительно в два раза превышает количество ФП атомов Gd и Zr. На протяжении релаксации структуры пироклора в интервале 0,36–15,8 пс количество ФП всех типов атомов, а особенно атомов кислорода, значительно уменьшается. Результаты моделирования показывают, что в координационных структурах дальнедействующие силы «оказывают противодействие» смещению атомов. Таким образом, максимальное количество ФП (при $t = 0,36$ пс) значительно меньше соответствующего кол-ва ФП для островных структур.

На рис. 2.8 изображены размеры поврежденной области в пирохлоре для времени $t = 0,36$ пс и $t = 15,6$ пс. Видно, что в начале релаксации структуры пирохлора длина каскада смещенных атомов составляет около $100 \text{ \AA}$, а в конце моделирования отсутствуют сколько-нибудь заметные кластеры френкелевских пар.

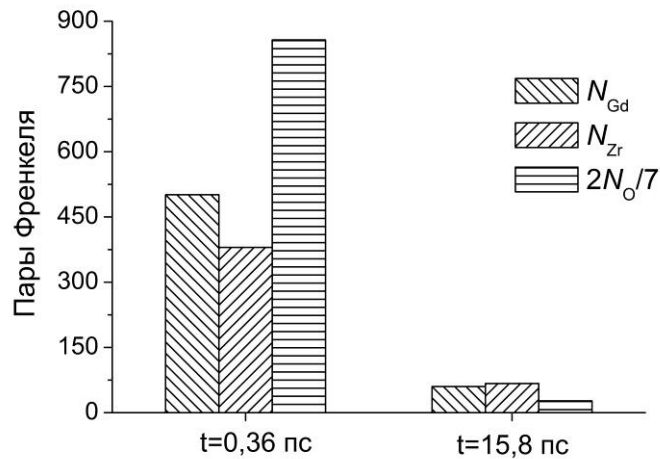


Рис. 2.7 – Количество френкелевских пар N_{Gd} , N_{Zr} и $2 \cdot N_{\text{O}}/7$ для времени $t = 0,36$ пс и $t = 15,8$ пс

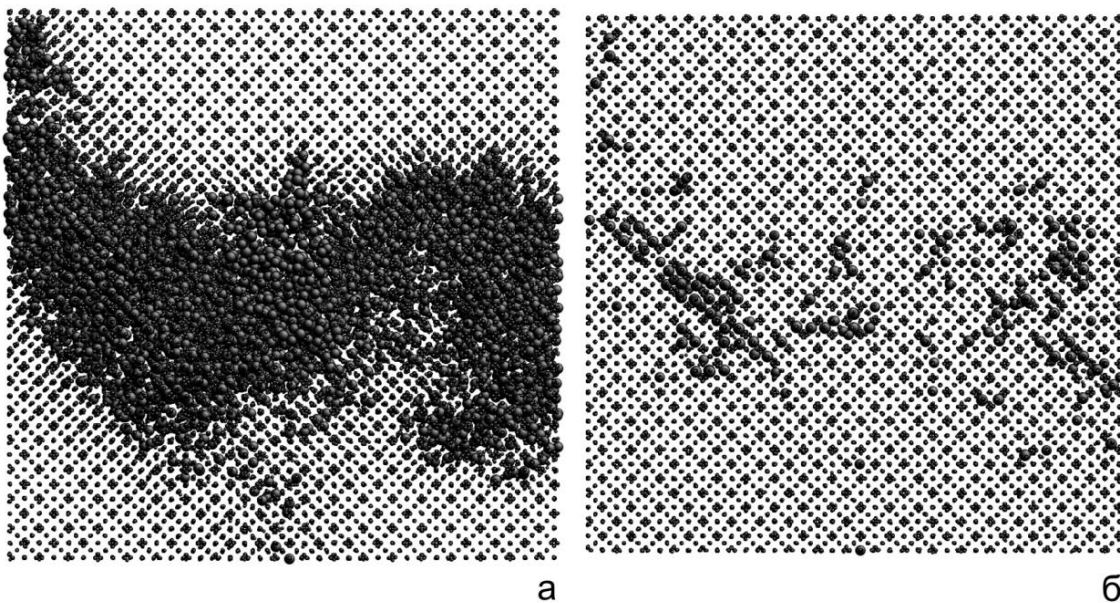


Рис. 2.8 – Размеры поврежденной области в пирохлоре для времени $t = 0,36$ пс (а) и $t = 15,8$ пс (б). Рисунок находится в плоскости (110). Размеры фрагмента структуры составляют $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$

2.5. Моделирование радиационного повреждения в периклазе MgO

МД моделирование фрагмента структуры периклаза, содержащего 941192 атомов (размеры фрагмента $207 \text{ \AA} \times 207 \text{ \AA} \times 207 \text{ \AA}$), выполнялось с использованием межатомных

потенциалов Букингема [22]. После этого один атом магния был замещён атомом тория (аналог атома отдачи), которому была сообщена скорость в направлении $[111]$, соответствующая кинетической энергии 20 кэВ.

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.9) показывает, что в момент максимального накопления дефектов ($t = 0,61$ пс) количество ФП атомов Mg и O приблизительно одинаково. На протяжении релаксации структуры периклаза в интервале 0,61–10,0 пс количество ФП значительно уменьшается. Результаты моделирования показывают, что (как и для структуры пироклора $Gd_2Zr_2O_7$) в координационных структурах дальнедействующие силы «оказывают противодействие» смещению атомов.

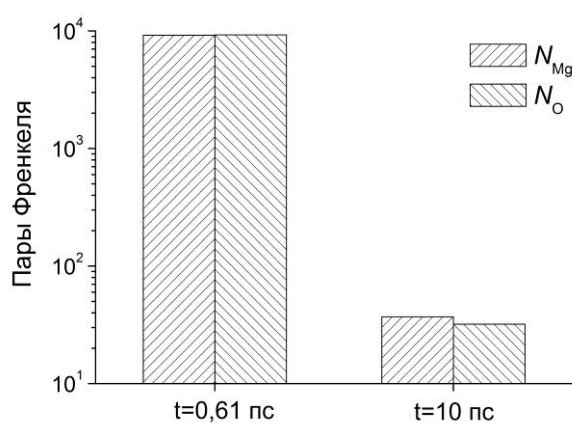


Рис. 2.9 – Количество френкелевских пар N_{Mg} и N_O для времени $t = 0,61$ пс и $t = 10,0$ пс

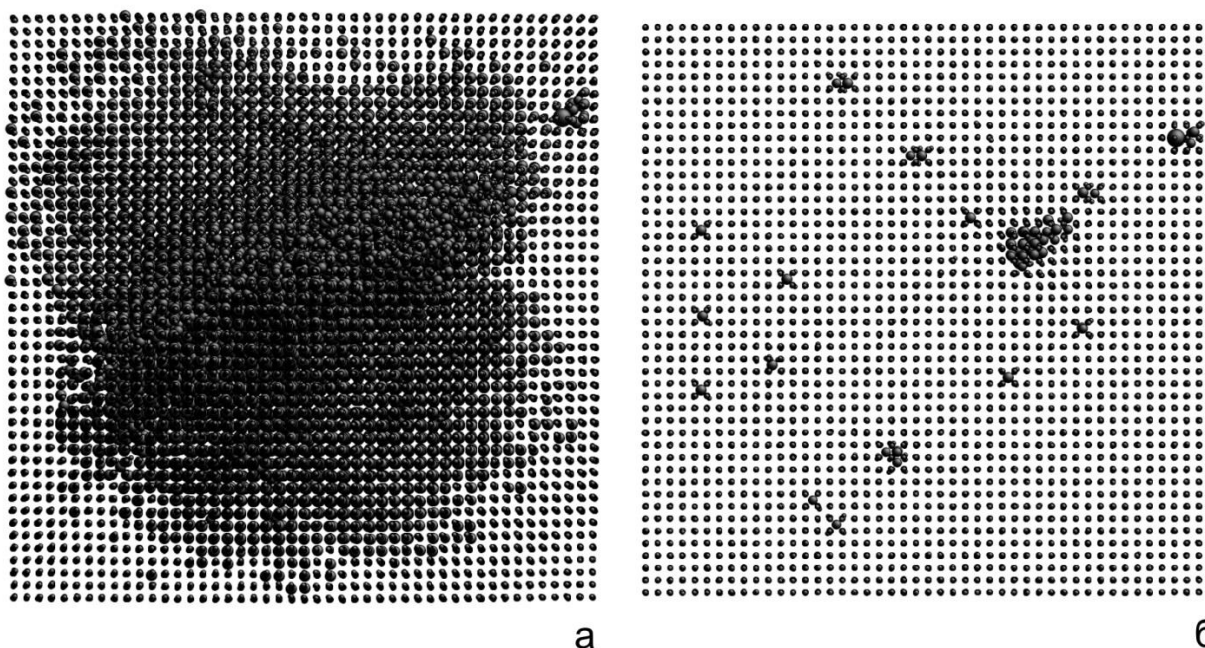


Рис. 2.10 – Размеры поврежденной области в периклазе для времени $t = 0,61$ пс (а) и $t = 10,0$ пс (б). Рисунок находится в плоскости (110) . Размеры фрагмента структуры составляют $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$

На рис. 2.10 изображены размеры поврежденной области в периклазе для времени $t = 0,61$ пс и $t = 10,0$ пс. Видно, что в начале релаксации структуры периклаза длина каскада смещенных атомов составляет около $60 \text{ \AA}$, а в конце моделирования отсутствуют сколько-нибудь заметные кластеры френкелевских пар.

Таким образом, результаты моделирования ряда структур (SiO_2 , $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и MgO) показывают, что в координационных структурах дальнотействующие силы «оказывают противодействие» смещению атомов. После смещения атомов, которые происходят вследствие взаимодействия атома отдачи со структурой, для возвращения структуры в неповрежденное состояние необходима перестройка атомов, которая сопровождается значительным атомным движением. В ковалентных структурах взаимодействия между атомами можно рассматривать как короткодействующие направленные связи, возникающие вследствие наличия значительного электрического заряда, локализованного между соседними атомами. Таким образом, кооперативное движение сдерживается электронами, находящимися между соседними атомами, и для их разрыва необходима некоторая энергия. С другой стороны, структуры с высокой степенью ионности могут рассматриваться как совокупность заряженных ионов. Кооперативное движение таких атомов происходит без дополнительной энергии активации, что в значительной степени способствует восстановлению поврежденных структур. Более того, в материалах с высокой степенью ионности связей необходимость компенсации электрического заряда также содействует восстановлению структуры и делает «дефектную» структуру, состоящую из соседних ионов с одноименными зарядами, энергетически невыгодной. Этот эффект отсутствует в ковалентных структурах. Таким образом, максимальное количество дефектов в координационных структурах (с высокой степенью ионности связей) значительно меньше соответствующего количества дефектов для островных структур (с высокой степенью ковалентности).

3. Квантово-химические расчеты эффективных зарядов атомов в минералах методом Хартри-Фока

В данном разделе были проведены неэмпирические расчеты методом Хартри-Фока с применением гибридного функционала *B3LYP* для вычисления эффективных зарядов атомов кислорода в изучаемых минералах (периклаз MgO , пирохлор $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, циркон ZrSiO_4 , ксенотим YPO_4 и кварц SiO_2).

Для простейших двухчастичных систем (атом водорода) точное решение уравнения Шредингера можно решить аналитически. Другие элементы в периодической системе являются многочастичными системами, в которых движение каждого электрона связано с движением всех других электронов. Поэтому для решения уравнения Шредингера, как правило, используют метод Хартри-Фока. Этот метод основан на следующих приближениях:

1. Приближение Борна-Оппенгеймера (уравнение Шредингера решается для электронов в поле стационарных ядер).
2. Многоэлектронный гамильтониан заменяется на эффективный одноэлектронный гамильтониан, который действует на одноэлектронные волновые функции (орбитали).

3. Кулоновское отталкивание между электронами представлено в усредненном виде (приближение среднего поля).

В результате можно получить уравнение Хартри:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}),$$

где $V_{ion}(\vec{r})$ – локальный потенциал ионов.

С учетом обменного члена получаем уравнение Хартри-Фока:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) - \\ &- e^2 \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned}$$

Обменный член позволяет учесть принцип Паули.

Для решения уравнения Хартри-Фока применяется приближение МО-ЛКАО. Оптимизация энергии МО ведет к получению уравнения самосогласованного поля Хартри-Фока:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{F}}\psi_i &= E_i \psi_i, \\ \tilde{\mathbf{F}} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + e^2 \sum_{i,j} \left([ii | jj] - \frac{1}{2} [ij | ji] \right) - \text{оператор Фока,} \\ [ij | kl] &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_l(\vec{r}_2). \end{aligned}$$

Как известно, степень ионности структуры можно охарактеризовать отношением эффективных зарядов атомов к их номинальным зарядам. В свою очередь эффективные заряды можно получить с помощью малликовенского анализа заселённости.

Для вычислений эффективных зарядов атомов кислорода в минералах были выполнены неэмпирические расчеты методом Хартри-Фока [23] с применением гибридного функционала B3LYP [24, 25]. Для этих вычислений был использован пакет программ PC GAMESS [26].

Параметры базисных наборов атомов приведены в таблице 3.1: 1 – тип атома, 2 – количество и типы функций гауссового типа, 3 – количество и типы оболочек, к которым закон- трактованы функции гауссового типа, 4 – схема контракирования.

Результаты проведенных вычислений эффективных зарядов атомов кислорода и количество френкелевских пар (N_{FP}), полученные в данной статье при МД-моделировании минералов, приведены в таблице 3.2. Также в этой таблице приведены критические температуры аморфизации T_c (если температура $T > T_c$, то минерал не аморфизуется), полученные из

экспериментов по облучению минералов потоком тяжелых ионов Kr^+ с энергиями 800 кэВ–1,5 МэВ [27, 28].

Таблица 3.1 – Параметры базисных наборов, используемых в вычислениях методом Хартри-Фока

Тип атома	Функции гауссового типа	Оболочки	Схема контракирования
1	2	3	4
Mg	15s, 7p	1s, 3sp	8/511
O	14s, 6p, 2d	1s, 3sp, 2d	8/411/11
Ti	20s, 12p, 3d	1s, 3sp, 1d	8/651/3
Si	15s, 9p, 1d	1s, 3sp, 1d	6/621/1
P	16s, 8p, 1d	1s, 3sp, 1d	8/521/1
Ga	21s, 13p, 5d	1s, 5sp, 2d	8/64111/41
Ca	21s, 13p, 3d	1s, 4sp, 1d	8/6511/3
Zr	26s, 17p, 9d	1s, 4sp, 3d	9/7631/621
Y	26s, 17p, 10d	1s, 4sp, 3d	9/7631/631

Ионная природа структуры периклаза предполагает, что потенциал Маделунга должен быть учтен в квантово-химических вычислениях. Так, некоторые свойства MgO некорректно описываются без учета кулоновских взаимодействий. Поэтому для учета потенциала Маделунга был использован фрагмент структуры $[Mg_7O_6]^{2+}$, окруженный большим массивом точечных зарядов $\pm 2 |e|$.

Для структур пироксена $Gd_2Zr_2O_7$, цирконолита $CaZrTi_2O_7$, фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, циркона $ZrSiO_4$ и ксенотима YPO_4 были использованы соответственно кластеры $[Gd_7Zr_6O_{50}]^{55}$, $[Zr_3Ti_6O_{39}]^{42}$, $[Ca_9P_6O_{27}]^{-6}$, $[Zr_5Si_6O_{44}]^{-44}$ и $[Y_5P_6O_{44}]^{-43}$. Использование больших кластеров было ограничено компьютерными возможностями.

Таблица 3.2 – Результаты вычислений методом Хартри-Фока для изученных минералов

Минерал и его химическая формула	Методика	$Q(O), e_0$	$Q(O), e_0$ [29]	N_{FP}	T_c, K
периклаз MgO	встроенный кластер	-1,96	-1,86	65	20
пироксен $Gd_2Zr_2O_7$	кластер $[Gd_7Zr_6O_{50}]^{55}$	-1,65	—	235	25
цирконолит $CaZrTi_2O_7$	кластер $[Zr_3Ti_6O_{39}]^{42}$	-1,21	—	870	590
фторапатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	кластер $[Ca_9P_6O_{27}]^{-6}$	-1,18	—	5985	475
циркон $ZrSiO_4$	кластер $[Zr_5Si_6O_{44}]^{-44}$	-1,06	—	1800	1000
ксенотим YPO_4	кластер $[Y_5P_6O_{44}]^{-43}$	-0,96	—	1410	512
кварц SiO_2	кластер $[Si_5O_{16}H_{12}]$	-0,79	-0,78	4230	1400

В случае кластера для кварца $[\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}]$ к мостиковым атомам кислорода для «замыкания» ненасыщенных связей были добавлены атомы водорода [30]. Позиции атомов водорода были зафиксированы на расстоянии $0,96 \text{ \AA}$ от соответствующих атомов кислорода вдоль направлений O-Si. Позиции атомов Si и O в этом кластере были оптимизированы. Данные Урусова и др. [29], полученные путем минимизации энергии атомизации как функции заряда атомов кислорода для периклаза и кварца, также приведены в таблице 3.2.

Результаты моделирования показывают, что минералы периклаз и пироксенол характеризуются высокой ионностью химических связей (высоким эффективным зарядом атомов кислорода), высокой радиационной устойчивостью по данным МД моделирования (N_{FP} – количество френкелевских пар, которые формируются в минерале при движении атома тория с энергией 20 кэВ) и экспериментальным данным (T_c).

Цирконолит и фторапатит показывают промежуточные значения ионности химических связей и критических температур аморфизации T_c . Однако, из табл. 3.2 видно, что количество френкелевских пар в структуре фторапатита завышено. Это несоответствие связано с тем, что МД моделирование из-за ограниченных вычислительных возможностей (даже для современных суперкомпьютеров) очень ограничено по времени (сотни пикосекунд). За это время в минералах происходит первичная релаксация структуры. Однако после этого в структуре фосфатов происходит гораздо более длительный процесс радиационно-стимулированной рекристаллизации аморфных зон.

Циркон, ксенотим и кварц характеризуются низким значением ионности химических связей (значение эффективного заряда атома кислорода составляет соответственно $-1,06$, $-0,96$, $-0,79 e_0$). Из этих трех минералов ксенотим характеризуется самой высокой радиационной устойчивостью как по данным МД моделирования, так и по экспериментальным данным.

Таким образом, результаты описанных выше исследований показывают, что на радиационную устойчивость исследуемых минералов оказывает влияние ряд факторов. В случае простых и сложных оксидов металлов главными параметрами являются тип структуры и степень ковалентности химических связей (или эффективный заряд атомов кислорода). Следует отметить, что для этих соединений тип структуры и значение эффективного заряда атомов кислорода взаимосвязаны между собой. Координационные структуры (периклаз, пироксенол) характеризуются высоким значением эффективного заряда атомов кислорода и высокой радиационной устойчивостью, а структуры, в которых присутствуют тетраэдрические группировки $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{PO}_4]$ (циркон, ксенотим, кварц), характеризуются более низким значением эффективного заряда атомов кислорода и более низкой радиационной устойчивостью.

4. Обсуждение полученных результатов

Рассмотрен обзор полученных нами и литературных данных, касающийся причин метамиктизации (рентгеноаморфизации) U-, Th-содержащих минералов и факторов, которые определяют радиационную устойчивость различных материалов. Рассмотрены механизмы радиационных повреждений в твердом теле. Каждый акт α -распада приводит к возникновению

альфа-частицы и тяжелого атома отдачи. Альфа-частицы с энергией 4,2–5,5 МэВ, которые в основном характеризуются электронным торможением, смещают около 100 атомов в конце пути, длина которого составляет 10–20 мкм. Тяжелые атомы отдачи с энергией 70–90 кэВ, которые в основном характеризуются ядерным торможением, смещают несколько тысяч атомов в интервале 20 нм. Поэтому радиационное повреждение, возникающее в результате распада радионуклидов, связано в первую очередь с движением атомов отдачи при α -распадах радиоактивных элементов.

При движении атомов отдачи происходит лавинообразный процесс смещения атомов – возникает каскад смещенных атомов. Накопление дефектов, формирующих каскад смещенных атомов, и релаксация структуры происходят в течение десятков пикосекунд. Поэтому для исследования формирования дефектов, их отжига, механизмов повреждения минералов, а также взаимосвязи физических свойств минералов с их радиационной устойчивостью на протяжении нескольких последних десятилетий используют методы компьютерного моделирования.

Методом молекулярной динамики были проведены компьютерные моделирования кварца SiO_2 , фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, пироклора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и периклаза MgO . Кроме того, для проведения оценки степени ионности структуры методом Хартри-Фока с применением гибридного функционала *B3LYP* были проведены вычисления эффективных зарядов атомов кислорода в этих минералах.

Анализ выполненных экспериментов по МД моделированию показывает следующее. Энергия атома отдачи, возникающего при α -распаде, составляет 70–100 кэВ. Тяжелый атом с энергией из этого диапазона на своём пути, составляющем несколько десятков нанометров, смещает все атомы, которые в свою очередь смещают другие атомы, и, таким образом, вызывает появление сильно повреждённой области, содержащей тысячи атомов. Часть начальной энергии атома переходит в потенциальную энергию повреждения, в то время, как другая часть энергии рассеивается в матрице в виде тепловых колебаний. На протяжении интервала времени, когда энергия рассеивается в матрице, в каскаде происходит значительное атомное перемешивание, эквивалентное локальному “плавлению”. На начальных стадиях развития повреждения морфология каскада не зависит от природы межатомных сил вследствие того, что при высоких энергиях межатомные взаимодействия определяются только сильными короткодействующими отталкивающими силами. После того, как энергия начнёт рассеиваться в матрице, взаимодействия между атомами в повреждённой области станут сравнимыми с их кинетической энергией. На этой стадии вид межатомных взаимодействий определяет, какие перестройки атомов будут происходить в повреждённой структуре, что очень сильно влияет на радиационную устойчивость материала.

После смещения атомов, которые происходят вследствие взаимодействия атома отдачи со структурой, для возвращения структуры в неповреждённое состояние необходима перестройка атомов, которая сопровождается значительным атомным движением. В ковалентных структурах взаимодействия между атомами можно рассматривать как короткодействующие направленные связи, возникающие вследствие наличия значительного электрического

заряда, локализованного между соседними атомами. Таким образом, кооперативное движение сдерживается электронами, находящимися между соседними атомами, и для их разрыва необходима некоторая энергия. С другой стороны, высокоионные структуры могут рассматриваться как совокупность заряженных ионов. Кооперативное движение таких атомов не нуждается в дополнительной энергии активации, что даёт повреждённым ионным структурам лучшие возможности для восстановления. Более того, в материалах с высоким степенью ионности связей необходимость компенсации электрического заряда также содействует восстановлению структуры и делает “дефектную” структуру, состоящую из соседних ионов с одноимённым знаком, энергетически невыгодной. Этот эффект отсутствует в ковалентных структурах.

Результаты моделирования показывают, что минералы периклаз и пироксенол характеризуются высокой ионностью химических связей (высоким эффективным зарядом атомов кислорода), высокой радиационной устойчивостью по данным МД моделирования и экспериментальным данным.

Цирконолит и фторопатит показывают промежуточные значения ионности химических связей и критических температур аморфизации T_c . Однако радиационная устойчивость фторопатита по данным МД моделирования занижена. Это связано с более длительной релаксацией структур ортофосфатов (фторопатита и ксенотима) по сравнению с другими минералами.

Циркон, ксенотим и кварц характеризуются низким значением ионности химических связей (значение эффективного заряда атома кислорода составляет соответственно -1,06, -0,96, -0,79 e_0). Из этих трех минералов ксенотим характеризуется самой высокой радиационной устойчивостью как по данным МД моделирования, так и по экспериментальным данным.

5. Заключение

Результаты описанных выше исследований могут быть использованы для решения как фундаментальных, так и прикладных задач радиационной минералогии, радиационного материаловедения и экологических проблем, связанных с безопасным обращением с РАО. Среди перечисленных проблем наиболее актуальными являются задачи, связанные с выяснением факторов, которые обуславливают радиационную устойчивость минералов и горных пород, а также задачи, связанные с безопасной изоляцией ВАО, содержащих долгосуществующие радионуклиды.

Из результатов, полученных с помощью компьютерного моделирования, в частности, следует, что при разработке матриц, предназначенных для экологически безопасной изоляции ВАО, нужно учитывать в первую очередь тип химической связи и топологию структуры минералов и их синтетических аналогов, из которых изготовлена минералоподобная матрица. Матрицы с ионным типом связи и координационной структурой являются наиболее перспективными для долговременной изоляции ВАО, содержащих долгосуществующие радионуклиды.

Дальнейший прогресс в области компьютерного моделирования радиационно-стимулированных процессов в минералах и их структурных аналогах связан с детальным сопоставлением результатов моделирования с данными, полученными с помощью экспериментальных методов и подходов. Важную роль в решении практических задач с помощью компьютерного моделирования играет дальнейшее усовершенствование соответствующих программ и моделей, а также мощностей компьютерных сетей, в частности, на основе Грид-технологий. Прогресс в этих направлениях позволит более надежно приблизить свойства рассматриваемых моделей к свойствам реальных систем. Развитие методов компьютерного моделирования радиационно-стимулированных процессов в минералах открывает новые возможности для экономии материальных и временных ресурсов при решении задач радиационной минералогии, радиационного материаловедения и экологии, связанной с радиоактивными изотопами, в частности, при научно обоснованном выборе перспективных матричных материалов для иммобилизации РАО и их последующей безопасной изоляции. Результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования, создают научную базу радиационной минералогии, позволяют оценивать и прогнозировать влияние радиационных факторов на человека и, в конечном счете, способствуют минимизации негативных последствий антропогенного радиационного вмешательства в окружающую среду.

Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке Государственной целевой научно-технической программы внедрения и применения грид-технологий на 2009–2013 годы (проект № 38/13).

Список использованной литературы

1. Радчук В.В. Компьютерное моделирование радиационно-стимулированных процессов в минералах в связи с решением минералогических, материаловедческих и экологических задач (часть первая) / Радчук В.В., Гречановский А.Е., Брик А.Б., Шабалин Б.Г. // Екологічна безпека та природокористування : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, Київ. Нац. ун-т будівництва і архітект., Інститут телеком. і глобального інформ. простору НАН України, 2013, вип. 13, С. 143–171.
2. Радчук В.В. Структура та властивості радіаційно-активованих центрів в кварці та емалі зубів у зв'язку з ретроспективною дозиметрією людини та довкілля: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора геологічних наук : спец. 04.00.20 "Мінералогія, кристалографія" / В.В.Радчук – Львів, 2011. – 43 с.
3. Брик А.Б., Радчук В.В. Инструментальная ретроспективная дозиметрия // Природа, – 1994. № 12, С. 3–17.
4. Радчук В.В. Властивості радіаційних центрів в кварці, що найбільш суттєво впливають методики ретроспективної дозиметрії / В.В. Радчук, А.Б. Брик // Екологічна безпека та природокористування : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, Київ. Нац. ун-т будівництва і архітект., Інститут телеком. і глобального інформ. простору НАН України, 2011, вип. 8, С. 2–12.

5. Радчук В.В. Аномальный радиационный отклик алюминиевых центров в кварце и ретроспективная ЭПР дозиметрия // Доповіді НАН України. – 2009. – № 3. – С. 99–104.
6. Радчук В.В. Ретроспективная дозиметрия, основанная на электронном парамагнитном резонансе эмали зубов и кварца / В.В. Радчук // Збірник наукових праць / Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України. – К., 2007. – Вып. 14. – С. 115–118.
7. Брик А.Б., Дегода В.Я., Маразуев Ю.А., Радчук В.В. Реконструкция доз радиоактивного облучения кристаллов кварца из Чернобыльской зоны // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – Т. 63, № 1. – С. 158–160.
8. Ewing R.C. Nuclear waste forms for actinides / R.C. Ewing // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1999. – Vol. 96. – P. 3432–3439.
9. Ewing R.C. Phosphates as nuclear waste forms / R.C. Ewing, L.M. Wang // Review in mineralogy and geochemistry. – 2002. – Vol. 48. – P. 673–699.
10. Lumpkin G. Ceramics waste forms for actinides / G. Lumpkin // Elements. – 2006. – Vol. 2. – N 6. – P. 365–372.
11. Лаверов Н.П. Минералогия и геохимия консервирующих матриц высокоактивных отходов / Н.П. Лаверов, Б.И. Омеляненко, С.В. Юдинцев [и др.] // Геология руд. месторождений. – 1997. – Т. 39. – № 3. – С. 211–228.
12. Шабалін Б.Г. Консервуючі монацитоподібні матеріали для іммобілізації радіоактивних відходів та їх трансформація в природних умовах / Б.Г. Шабалін // Мінерал. журнал. – 2006. – Т. 28. – № 1. – С. 39–46.
13. Шабалін Б.Г. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконіту, пірохлору і гранату / Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов // Мінер. журнал. – 2009. – Т. 31. – № 4. – С. 49–59.
14. Гречановский А.Е., Брик А.Б., Радчук В.В., Шабалин Б.Г. Авторадикационные повреждения в цирконе по данным компьютерного моделирования и проблемы изоляции радиоактивных отходов / Материалы международного минералогического семинара «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии, Сыктывкар, Геопринт, 2013, С. 339–341.
15. Гречанівський О.Є. Радіаційна стійкість природних та штучних мінеральних матриць для довготривалої та екологічно-безпечної утилізації високоактивних радіоактивних відходів. – Київ: Логос, 2012. – 128 с.
16. Allen M.P. Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1989. – 385 p.
17. Todorov I.T. DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations / I.T. Todorov, W. Smith // Phil. Trans. Royal Soc. A – 2004. – Vol. 362. – P. 1835–1852.
18. Tsuneyuki S. First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics / S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, Y. Matsui // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61, N 7. – P. 869–872.

19. Rabone J.A.L. Interatomic potential models for natural apatite crystals: incorporating strontium and the lanthanides / J.A.L. Rabone, N.H. de Leeuw // J. Comp. Chem. – 2006. – Vol. 27, N 2. – P. 253–266
20. Veiller L. Molecular dynamics simulation of the α -recoil nucleus displacement cascade in zirconolite / L. Veiller, J.-P. Crocombette, D. Ghaleb // J. Nucl. Mat. – 2002. – Vol. 306, Iss. 1. – P. 61–72
21. Fan Qun-bo. Molecular dynamics calculation of thermal expansion coefficient of a series of rare-earth zirconates / Qun-bo Fan, Zhang Feng, Wang Fu-chi, Wang Lu // J. Comp. Mat. Sci. – 2009. – Vol. 46. – P. 716–719
22. Shukla P. Thermal transport properties of MgO and Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore by molecular dynamics simulation / P. Shukla, T. Watanabe, J.C. Nino, J.S. Tulenko, S.R. Phillpot // J. Nucl. Mat. – 2008. – Vol. 380. – P. 1–7
23. Pople J.A. Self-Consistent Orbitals for Radicals / J.A. Pople, R.K. Nesbet // J. Chem. Phys. – 1954. – Vol. 22, N 3. – P. 571–572
24. Grechanovsky A.E. The influence of structure and chemical bonding on the radiation stability of U-, Th- minerals : dissertation for candidate degree in physical and mathematical sciences: 01.04.21 / A.E. Grechanovsky. – Kyiv, 2008. – 152 p.
25. Ponomarenko O.M. Physical Models, Investigation Methods and Properties of Metamict Zircons / O.M. Ponomarenko, A.B. Brik, A.E. Grechanovsky, A.L. Larikov, A.M. Kalinichenko // Mineral. Journ. (Ukraine) – 2009. – Vol. 31, N 2. – P. 20–38
26. Nemukhin A.V. Molecular modelling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes / A.V. Nemukhin, B.L. Grigorenko, A.A. Granovsky // Moscow Univ. Chem. Bull. – 2004. – Vol. 45, N 2. – P. 75–102
27. Trachenko K. How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage / K. Trachenko, J.M. Pruneda, E. Artacho, M.T. Dove // Phys. Rev. B – 2005. – Vol. 71, N 18. – P. 184104
28. Meldrum A. A comparison of radiation effects in crystalline ABO₄-type phosphates and silicates / A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing // Miner. Mag. – 2000. – Vol. 64, N 2. – P. 185–194
29. Urusov V.S. Charge – transfer energy in computer modeling of structure and properties of minerals / V.S. Urusov, N.N. Eremin // Phys. Chem. Miner. – 1997. – Vol. 24, N 5. – P. 374–383
30. Sauer J. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment / J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V.R. Saunders // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94, N 7. – P. 2095–2160

Стаття надійшла до редакції 20.01.14 російською мовою

© В.В. Радчук, А.Е. Гречанівський, О.Б. Брик, Б.Г. Шабалін
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ
У МІНЕРАЛАХ У ЗВ'ЯЗКУ З ВИРІШЕННЯМ МІНЕРАЛОГІЧНИХ,
МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ТА ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ
(ЧАСТИНА ДРУГА)

Радіаційна стійкість кварцу SiO_2 , фторапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, цирконоліту $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, пірохлору $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та периклазу MgO досліджена методами комп'ютерного моделювання. Кількість пар Френкеля, які формуються в структурі мінералів після проходження вибитого атому торію з енергією 20 кеВ, розраховано за допомогою методу молекулярної динаміки. Неемпіричні розрахунки методом Хартрі-Фока із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP були виконані для обчислення ефективних зарядів атомів кисню в мінералах. Встановлено, що радіаційна стійкість досліджених мінералів значною мірою залежить від типу структури та від значень ефективних зарядів атомів кисню. Також встановлено, що радіаційна стійкість координаційних структур значно вища, ніж раніше вивчених острівних структур циркону ZrSiO_4 та ксенотиму YPO_4 .

© V.V. Radchuk, A.E. Grecanovsky, A.B. Brik, B.G. Shabalin
COMPUTER MODELING OF RADIATION-STIMULATED PROCESSES AND SOLVING
OF MINERALOGICAL, MATERIAL SCIENCE AND ECOLOGICAL PROBLEMS
(SECOND PART)

The radiation stability of quartz SiO_2 , fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and periclase MgO has been studied by computer simulations methods. The number of Frenkel pairs after propagation of the primary knock-on atom of thorium with a kinetic energy of 20 keV has been characterized by molecular dynamics method. Calculation of the effective charge of oxygen atoms has been performed using ab initio Hartree-Fock method and B3LYP hybrid functional. It is established that the radiation stability of these minerals depends significantly on the type of structure and can be mainly characterized by the effective charge of oxygen atoms. It has been shown, that radiation stability of structures is considerably higher, than in previously studied island structures of zircon ZrSiO_4 and xenotime YPO_4 .