

## ОБЗОРЫ

УДК 548.4:538.913

ИЗУЧЕНИЕ АВТОРАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ  
В МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИА.Е. Гречановский<sup>1</sup>, **В.С. Урусов**<sup>2</sup>, Н.Н. Ерёмин<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: grechanovsky@gmail.com<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Россия  
E-mail: neremin@geol.msu.ru

Статья поступила 14 апреля 2015 г.

Механизмы радиационных повреждений в минералах, перспективных для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов (циркон  $ZrSiO_4$ , монацит  $LaPO_4$ , ортофосфат  $YbPO_4$ , лакаргиит  $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O$  и соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  со структурой пирохлора), были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. Рассмотрено формирование поврежденной области в изучаемых структурах, а также процессы "восстановления" (релаксации) этих структур. Количество френкелевских пар и антиструктурных дефектов, которые образуются в структуре этих минералов после прохождения выбитого атома тория, рассчитано с помощью метода молекулярной динамики. Предложен параметр, который характеризует склонность к аморфизации минералов под действием радиационного повреждения. Полученные результаты показывают, что одним из главных факторов, определяющих радиационную устойчивость минералов, является тип кристаллической структуры, причем соединения со структурой монацита являются более радиационно устойчивыми, чем соединения со структурой циркона. Установлено, что склонность к аморфизации соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  и лакаргиита значительно меньше, чем у других минералов, таких как циркон, монацит и ортофосфат  $YbPO_4$ . Высокая радиационная устойчивость изученного соединения  $Gd_2Zr_2O_7$ , а также твердого раствора состава  $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O_3$  позволяет предложить их в качестве возможной матрицы для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

DOI: 10.15372/JSC20160626

**Ключевые слова:** атомистическое компьютерное моделирование, радиационная устойчивость минералов, твердые растворы замещения, метод полуэмпирических меж-атомных потенциалов, метод молекулярной динамики, компьютерное моделирование структуры и свойств кристалла, дефекты Френкеля.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы выработка электроэнергии на АЭС в ряде стран продолжает возрастать. Так, доля электроэнергии, вырабатываемой на российских АЭС, по данным МАГАТЭ увеличилась в период с 2010 по 2014 год с 17,1 до 18,6 %.

Отработанная тепловыделяющая сборка хранит в себе мощный неиспользованный и накопленный потенциал. На 1000 кг отработанного ядерного топлива приходится 960 кг оксидов урана, 10 кг плутония, до 3 кг благородных металлов (палладий, родий, рутений) и примерно 25 кг отходов (PЗЭ, Zr, Mo, Am, Cm, Ba, Sb, Gd, Nb, Se и др.) [ 1 ].

Одно из условий устойчивого развития ядерной энергетики заключается в переработке полезных компонентов отработанного ядерного топлива (ОЯТ). В этом случае ОЯТ направляется на переработку с целью извлечения радиоактивных изотопов, в т.ч. урана и плутония, и изготовления новых порций топлива. В результате образуются высокоактивные отходы (ВАО). Для иммобилизации таких отходов необходимо использовать специальные материалы — консервирующие матрицы. Такие матрицы должны иметь значительную изоморфную емкость в отношении элементов ВАО, а также сохранять радиационную и химическую устойчивость на протяжении длительного времени [ 2 ]. Среди компонентов ВАО можно выделить фракцию трехвалентных катионов редкоземельных продуктов деления (в основном легкие лантаноиды — La, Ce, Pr, Nd, Sm) и актиноидов (в основном Am и Cm) [ 3 ].

На данное время в качестве матриц для отработанного топлива используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Тем не менее они недостаточно устойчивы для изоляции долгоживущих радионуклидов, в том числе актиноидов, и требуют для длительного использования специальной процедуры предварительной выдержки во временных хранилищах в течение нескольких десятков лет. Поэтому в качестве альтернативы стеклам предлагается включать долгоживущие нуклиды в устойчивые кристаллические матрицы [ 4 ]. К настоящему времени опробован ряд керамических материалов для утилизации ВАО. Среди прочих матриц активно исследуются такие материалы, как циркон  $ZrSiO_4$  [ 5 ], пирохлоры  $Gd_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Zr_2O_7$  [ 2, 6 ], монациты  $(La,Ce,Nd)PO_4$  [ 7 ], цирконолит  $CaZrTi_2O_7$  [ 8 ], перовскиты  $CaZrO_3$  и  $CaTiO_3$  [ 9 ] и другие сложные оксиды. Возможность использования конкретного кристаллического материала в качестве потенциальной матрицы определяется, помимо его химической устойчивости (скорости выщелачивания) и изоморфной емкости, также и степенью радиационных повреждений, определяемой воздействием различных процессов.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Рассмотрим возможные радиационные повреждения в керамических матрицах, а также методы их исследования. Основными видами излучения в матрицах, которые используются для утилизации ВАО, является  $\alpha$ -распад актиноидов ( $^{235}U$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{237}Np$ ,  $^{242}Cm$ ) и  $\beta$ -распад продуктов деления (таких как  $^{90}Sr$  и  $^{137}Cs$ ).  $\beta$ -Распад является главным источником облучения на протяжении первых 500 лет хранения из-за небольшого периода полураспада главных  $\beta$ -излучателей (период полураспада  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  составляет 30,2 и 28,1 года соответственно). Кроме того,  $\beta$ -распад продуктов деления приводит к разогреванию матрицы и повышению температуры в начальный период времени [ 10 ].

$\beta$ - и  $\alpha$ -распады могут вызывать радиационное повреждение вследствие трех процессов в матрицах:

1. Упругие взаимодействия между ядерными частицами (например,  $\beta$ -частицами,  $\alpha$ -частицами или  $\alpha$ -ядрами отдачи) и атомами матрицы, которые вызывают смещения атомов в матрице и приводят к формированию изолированных френкелевских пар (ФП) или каскадов смещений.
2. Ионизационные эффекты, связанные с  $\beta$ - и  $\alpha$ -частицами.
3. Превращение материнских радиоактивных ядер в другие элементы.

Среди этих процессов наиболее важными являются процессы, которые вызывают смещения атомов, поскольку это приводит к перестройке структуры на атомном уровне и, соответственно, к значительным изменениям физических и химических свойств. Каждый  $\alpha$ -распад приводит к образованию нескольких тысяч дефектов, в то время как один  $\beta$ -распад приводит к образованию 0,1—0,15 дефектов. Поэтому радиационное повреждение в матрицах в основном связано с  $\alpha$ -распадом актиноидов [ 10 ].

Энергия  $\alpha$ -частицы составляет 4,5—5,5 МэВ, в то время как ядро отдачи имеет энергию 70—100 кэВ. Таким образом, энергия  $\alpha$ -частицы составляет 98 % энергии всего  $\alpha$ -распада.

При оценке радиационного повреждения, вызываемого различными частицами с различными энергиями, важно оценить, расходуется ли их энергия на упругие процессы (смещение

атомов) или на неупругие процессы (ионизация). Это определяется относительной скоростью бомбардирующей частицы и орбитальных электронов атома-мишени. Если скорость частицы ниже скорости орбитальных электронов, то вероятность возбуждения электронной оболочки мала, и большинство энергии передается ядру атома. Однако, если скорость частицы выше, чем скорость орбитальных электронов, то будет доминировать возбуждение электронной оболочки. Существует приблизительное правило о том, что неупругие процессы значительны, если энергия бомбардирующей частицы, выраженная в килоэлектрон-вольтах, больше, чем атомный вес атома-мишени [ 11 ].

Поэтому  $\alpha$ -частица тратит свою энергию на ионизацию, в то время как ядро отдачи тратит энергию на упругие взаимодействия. Авторы [ 12 ] подсчитали, что  $\alpha$ -частица тратит только 6 % своей энергии на упругие взаимодействия (смещения атомов). Во время движения  $\alpha$ -частицы (длина пути 10—20 мкм) происходит несколько атомных соударений. Каждое из этих соударений заключается в смещении небольшого количества атомов. Вследствие этого в структуре происходит быстрый отжиг таких дефектов.

Более массивные ядра отдачи, как было показано в работе [ 12 ], затрачивают 94 % своей энергии на смещение атомов. Такая частица проходит расстояние порядка 10 нм и смещает большое количество атомов в этой наноразмерной области. В таком случае большинство смещенных атомов окружено другими смещенными атомами, что приводит к увеличению вероятности сохранения повреждения.

#### ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ

Радиационное повреждение, возникающее в результате распада радионуклидов, накапливается в материалах на протяжении очень длительного промежутка времени. Поэтому для изучения радиационных дефектов, возникающих при воздействии ВАО и Pu на керамику, необходимо применять ряд методов ускоренного облучения.

**Внедрение актиноидов в структуру материалов.** Цепочки  $\alpha$ -распадов, связанные с  $\alpha$ -распадами актиноидов и их дочерних ядер, приводят к структурным изменениям в матрицах на атомном уровне.  $\alpha$ -Распад состоит из двух, разделенных во времени, но одновременных процессов:

а) движение  $\alpha$ -частицы с энергией 4,5—5,5 МэВ с длиной пробега 10000—20000 нм. Энергия  $\alpha$ -частицы тратится в основном на ионизацию электронных оболочек атомов. Однако в конце своего пути эта частица создает 100—200 ФП;

б) движение ядра отдачи с энергией 70—100 кэВ в интервале 1—2 нм создает каскад смещенных атомов (КСА), в котором находятся несколько тысяч атомов [ 10 ]. Эти два радиационных процесса пространственно разделены расстояниями в тысячи элементарных ячеек и имеют различное влияние на искажение локальной структуры материалов.

Экспериментальное моделирование  $\alpha$ -распада актиноидов с большим временем полураспада может быть осуществлено введением актиноидов с малым временем полураспада, таких как  $^{238}\text{Pu}$  (период полураспада 87,7 года) и  $^{244}\text{Cm}$  (период полураспада 18,1 года). Для получения в лабораторных условиях в течение нескольких лет дозы  $10^{18}$ — $3 \cdot 10^{19}$   $\alpha$ -распадов/г используют концентрации от 0,2 до 3 % этих актиноидов [ 13 ]. При этом скорость повреждения составляет  $10^{-10}$ — $10^{-8}$  сна/с. Этот метод эффективно моделирует воздействие  $\alpha$ -частиц и ядер отдачи на структуру исследуемых материалов.

**Облучение материала заряженными частицами.** Облучение материалов заряженными частицами с использованием электронов [ 14 ], протонов,  $\alpha$ -частиц [ 15—17 ] и тяжелых ионов также может быть использовано для экспериментального моделирования эффектов радиационного повреждения в широкой области температур. При этом используются ускорители частиц и высокие скорости облучения ( $10^{-5}$ — $10^{-2}$  сна/с). Поэтому значительные дозы достигаются в течение нескольких минут.

Однако интерпретация результатов таких экспериментов может быть сложной вследствие того, что зона облучения является тонким приповерхностным слоем, ограниченным боковой поверхностью. Высокая поверхностная площадь может действовать как сток для перемещающихся дефектов, и доза облучения, необходимая для аморфизации, может быть выше, чем в случае внутреннего облучения. Несмотря на эти недостатки облучение материала  $\alpha$ -частицами является эффективным методом для изучения их взаимодействия с твердым телом, а облучение тяжелыми атомами (например, Хе, Рb) является эффективным методом для изучения взаимодействия материала с ядрами отдачи.

**$\gamma$ -Облучение** от источников  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$  часто используется для изучения воздействия  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -лучей на различные стекла [18—20]. В случае керамики этот метод используется редко из-за слабого воздействия ионизационных процессов на радиационное повреждение многих оксидов. С другой стороны, некоторые фазы керамических матриц, предложенных для иммобилизации продуктов деления, могут быть подвержены радиационному повреждению при воздействии  $\gamma$ -лучей.

Преимущество этого метода в том, что  $\gamma$ -облучение является настолько проникающим, что образцы могут быть полностью облучены даже будучи полностью загерметизированными в контейнере. Кроме того,  $\gamma$ -облучение показывает реалистичную картину облучения вследствие того, что  $\gamma$ -лучи взаимодействуют с керамикой в основном вследствие вылета испускаемых фотоэлектронов.

**Актиноиды в минералах.** Несмотря на то, что перечисленные выше методы помогают исследовать радиационную устойчивость материалов, их недостатком являются большие скорости повреждения. Так, ВАО характеризуются скоростью повреждения матриц  $10^{-16}$ — $10^{-11}$  сна/с, в то время как легирование актиноидами дает  $10^{-10}$ — $10^{-8}$  сна/с, а облучение пучком тяжелых ионов —  $10^{-5}$ — $10^{-2}$  сна/с. К счастью, существует некоторое количество природных фаз (минералов), содержащих  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и продукты их радиоактивного распада. Концентрации актиноидов могут достигать 30 мас.%  $\text{UO}_2$  в пирохлорах, которые в зависимости от возраста образца могут накапливать дозы до  $10^{19}$   $\alpha$ -распадов/г. Другие минералы, такие как цирконы, содержат микроколичества урана (до 5000 ppm), однако для времен порядка  $10^9$  лет дозы могут также достигать  $10^{19}$   $\alpha$ -распадов/г.

Во многих случаях такие дозы достаточны для радиационно-индуцированного перехода из кристаллического в рентгеноаморфное состояние, которое называется "метамиктным" состоянием. Кроме того, существует значительное количество U-, Th-содержащих минералов, которые являются неметамиктными и, следовательно, изучение таких минералов может содействовать разработке радиационно-устойчивых матриц.

Свойства метамиктных минералов были изучены в работах [21—23]. Минералы, изоструктурные с кристаллическими фазами керамических матриц, могут рассматриваться как природные аналоги керамических матриц при изучении эффектов радиационного повреждения [24, 25]. При этом использование минералов имеет серьезное преимущество по сравнению с другими методами исследования радиационного повреждения материалов — скорость облучения в них меньше  $10^{-17}$  сна/с, а время облучения достигает сотен миллионов лет и более. Заметим, что изучение радиоактивных минералов позволяет также оценить роль обратного, хотя и очень медленного процесса — залечивания дефектов кристаллической решетки, происходящего в метамиктных минералах с течением времени.

**Компьютерное моделирование радиационных повреждений.** Несмотря на значительные успехи в рассматриваемой области знаний проблема разработки методов прогноза радиационной устойчивости материалов на длительный период времени (десятки тысяч лет) до сих пор окончательно не решена. Основной причиной является то, что действие на образец больших доз облучения на протяжении короткого интервала времени отличается от действия на образец ВАО на протяжении длительного времени.

Кроме того, вышеперечисленные методы позволяют оценить радиационную устойчивость материалов, но не объясняют причины различной радиационной устойчивости разных минералов и технических материалов.

Поэтому для исследования механизмов повреждения минералов, формирования дефектов в минералах, процессов релаксации их структуры, а также взаимосвязи физических свойств минералов с их радиационной устойчивостью на протяжении нескольких последних десятилетий используют методы компьютерного моделирования.

Процессы формирования и отжига поврежденной области, возникающей в результате  $\alpha$ -распада, как правило, длятся десятки пикосекунд. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием  $\alpha$ -распада проводят компьютерные модельные эксперименты. Первоначальные результаты можно получить с помощью приближения парного соударения [26]. Например, с использованием программного комплекса TRIM [27] были получены модельные результаты для циркона  $ZrSiO_4$ . В работе показано, что энергия  $\alpha$ -частицы в основном рассеивается на электронах. Ее движение приводит к образованию небольшого количества (около 180) ФП 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 [10].

Несмотря на определенные успехи в предсказании количества дефектов и протяженности КСА, приближение парного соударения не учитывает рекомбинацию дефектов, а также процессы аморфизации, связанные с формированием КСА с высокой плотностью дефектов. Кроме того, в таких вычислениях допускается пороговая энергия смещения атомов, которая экспериментально не может быть вычислена. Следует также указать, что в программе 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). Компьютерная МД является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [28]. Метод МД моделирования позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах). МД позволяет получить информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких десятков пикосекунд. Хотя МД расчеты и являются вспомогательными по отношению к обычным экспериментам, они обеспечивают надежную связь между теорией и экспериментом. Они также являются единственной возможностью изучения многочастичных систем в тех случаях, когда экспериментальные методы и аналитические теории не могут быть применены. На протяжении последних десятилетий этот метод активно использовался для изучения ряда минералов и технических материалов, перспективных для утилизации ВАО и оружейного плутония.

#### ПРИРОДНЫЕ МАТРИЦЫ, АКТИВНО ИЗУЧАЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ

Многие исследователи рассматривают циркон как перспективную матрицу для утилизации оружейного плутония. Несмотря на то, что структура циркона переходит из кристаллического в аморфное (метамиктное) состояние под действием авторадии в результате  $\alpha$ -распада атомов урана и тория, матрица на основе циркона часто рассматривается как перспективная для утилизации оружейного плутония. Это связано с высокой химической стойкостью циркона, возможностью иммобилизовать ряд актиноидов ( $^{235}U$ ,  $^{238}Pu$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{237}Np$ ), а также наличием в формуле атомов циркония, которые присутствуют среди основных элементов оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) [18, 29]. На протяжении последних лет для структуры циркона также были выполнены ряд МД вычислений [30—32]. В этих работах авторы использовали различные наборы параметров межатомных потенциалов, что привело к существенным различиям в результатах и потребовало дополнительного изучения циркона этим методом.

В качестве перспективной замены циркону часто рассматривают существующие в природе ортофосфаты  $LnPO_4$  ( $Ln$  — лантаноид) с кристаллическими структурами монацита и циркона

и их искусственные аналоги. Отметим, что в соединения со структурой монацита можно иммобилизовать трех- и четырехвалентные актиноиды, а в соединения со структурой циркона — только четырехвалентные актиноиды.

Ортофосфаты, содержащие тяжелые редкоземельные элементы (Tb, Tm, Yb, Lu), кристаллизуются в тетрагональной структуре циркона ( $I4_1/amd$ ) [33, 34]. Монациты, содержащие более легкие и крупные редкоземельные элементы (от La до Dy), характеризуются моноклинной ( $P2_1/n$ ) структурой. В отличие от циркона эти соединения очень редко находятся в метамиктном состоянии, несмотря на значительное присутствие атомов тория и урана [7, 35]. Отметим, что в современной литературе отсутствуют исследования радиационной устойчивости ортофосфатов (в т.ч. монацитов) с помощью метода МД.

Другой перспективной матрицей для утилизации ВАО является матрица на основе лакаргиита (природный твердый раствор  $\text{CaZrO}_3\text{—CaTiO}_3\text{—CaSnO}_3$ ), имеющая ромбически-искаженную структуру перовскита (группа  $Pbnm$ ), и матрица на основе химического соединения  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  с идеальной стехиометрией  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6'$ , имеющая структуру пирохлора (группа  $Fd3m$ ). Для лакаргиита до настоящего времени также не проводились теоретические исследования радиационной устойчивости. Для соединений со структурой пирохлора ранее была проведена серия теоретических исследований, основанных на вычислениях энергии их статических конфигураций [36]. Однако эти вычисления не учитывают энергию активации релаксации радиационно-стимулированных дефектов, влияние высоких концентраций дефектов, а также температуры и давления на создание и рекомбинацию дефектов.

**Целью настоящей работы** было сравнительное исследование радиационной устойчивости природных минеральных матриц: циркона  $\text{ZrSiO}_4$ , монацита  $\text{LaPO}_4$ , лакаргиита  $\text{Ca}(\text{Zr,Ti,Sn})\text{O}_3$  и химического соединения  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора методом МД и последующий сравнительный анализ полученных результатов. Это позволило выявить наиболее перспективные с точки зрения теоретических расчетов матрицы с составом, аналогичным либо близким к природным минералам.

#### МЕТОДИКА МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Основу метода МД составляют вычисления траекторий движения всех атомов системы согласно второму закону Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также потенциалы межатомного взаимодействия. В большинстве таких модельных экспериментов атомы наделяются некоторыми эффективными зарядами. Величина этих зарядов 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;  $\rho$  — параметр жесткости, Å;  $C$  — силовой параметр ван-дер-ваальсова взаимодействия, эВ·Å<sup>6</sup>;

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;  $\alpha$  — параметр мягкости, Å<sup>-1</sup>;  $r_0$  — стандартная длина связи между атомами, Å.

В кристаллической структуре изучаемой матрицы выбирается фрагмент, содержащий от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов атомов. Один из атомов фрагмента структуры минерала замещается атомом тория. На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводится в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре мо-

делирования  $T_{\text{мод}}$  (которая, как правило, составляет 300 К) с использованием ансамбля  $NPT$  (количество атомов  $N$  во фрагменте структуры, давление  $P$  на его стенки и температура  $T$  остаются постоянными). На малых межатомных расстояниях (меньше  $1 \text{ \AA}$ ) используется потенциал  $ZBL$ , который вводится для учета сильного межъядерного отталкивания [37]. Временной шаг моделирования, как правило, составляет 0,5—1,0 фс в зависимости от типа атомов минерала, от его структуры и температуры моделирования.

Основной этап моделирования выполняется с использованием микроканонического ансамбля  $NVE$  (количество атомов  $N$  во фрагменте структуры, объем структуры  $V$  и энергия  $E$  остаются постоянными). В начале этого этапа задается направление движения и скорость атома тория, которая соответствует определенной кинетической энергии. При этом энергия первично выбитого атома выбирается из расчета 25—50 атомов на один эВ в зависимости от упругих свойств минерала, чтобы все атомы, формирующие КСА, находились в центральной области фрагмента структуры. Таким образом, для фрагмента структуры, состоящего из 1 млн. атомов, энергия равна 20 кэВ. Отметим, что вычислительные возможности не позволяют в настоящий момент рассматривать больший фрагмент кристаллической структуры. Однако использование таких относительно невысоких энергий первично выбитого атома оправдано тем, что, начиная с энергии 5—10 кэВ, количество ФП, которые образуются в цирконе, растет строго линейно с энергией первично выбитого атома [37].

Вместо движения первично выбитого атома тория (аналога атома отдачи Th-231, возникающего при  $\alpha$ -распаде U-235) более оправданно было бы рассмотреть движение U-235, который образуется при  $\alpha$ -распаде Pu-239. Поскольку различие между массами изотопов U-235 и Th-231 незначительно, то можно полагать, что количество ФП, деленное на их начальную кинетическую энергию, которое формируется при движении этих атомов, будет приблизительно одинаково [37]. Таким образом, для вычисления количества ФП, которые формируются в цирконе при  $\alpha$ -распаде U-235, необходимо умножить количество ФП, возникающих при движении первично выбитого атома Th с энергией 20 кэВ на коэффициент 3,5, а при  $\alpha$ -распаде Pu-239 — на коэффициент 4,5.

В результате критического анализа характеристик различных программных продуктов авторы остановились на программном комплексе DL\_POLY [38], специально разработанном для моделирования фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

Нами также было предложено в [39], что в дополнение к данным МД расчета в рамках используемой модели межатомных потенциалов полезно также рассчитывать энергию образования ФП, образующихся в процессе радиационного разупорядочения минералов, с помощью классической модели "вложенных сфер" Мотта—Литтлтона (МЛ) [40] с использованием программного комплекса GULP [41]. Методом МЛ были рассчитаны энергии ФП  $E_{\text{FP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{I}}$ , где  $E_{\text{V}}$  и  $E_{\text{I}}$  — энергии образования вакансии и междоузлия соответственно. Такой расчет позволяет ввести параметр радиационной неустойчивости  $\delta$ , который характеризует склонность к аморфизации минералов, возникающей при радиационном повреждении. Этот параметр определяет ту часть энергии выбитого атома, которая "эффективно" расходуется на формирование ФП в КСА; он рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{1}{E_{\text{PKA}}} \sum_i E_{\text{def}}(i) \cdot N_{\text{def}}(i), \quad (3)$$

где  $E_{\text{def}}(i)$  — энергия ФП или антиструктурных дефектов атомов типа  $i$ ;  $N_{\text{def}}(i)$  — количество дефектов типа  $i$ ;  $E_{\text{PKA}}$  — энергия выбитого атома тория.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛОВ

Сравнительное исследование радиационной устойчивости природных минеральных матриц было осуществлено нами в серии работ [42—46].

**Моделирование радиационной устойчивости циркона.** Как уже было отмечено, на протяжении последних лет различными авторами был выполнен ряд МД вычислений для структуры

Т а б л и ц а 1

Наборы параметров межатомных потенциалов, использованных при моделировании циркона

Набор "Zircon 1" / "Zircon 1-TBP". 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	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , 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	$\alpha$ , Å <sup>-1</sup>	$r_0$ , Å	$R_{\text{max}}$ , Å
	Zr—Si	1,45	1,85	2,5	8,0
Трехчастичный потенциал	Атом 1	Атом 2	Атом 3	$k_B$ , эВ·град. <sup>-2</sup>	$\theta$ , град.
	Si	O	O	1,09724	109,47
Набор "Zircon 2". 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	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , 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	$\alpha$ , Å <sup>-1</sup>	$r_0$ , Å	$R_{\text{max}}$ , Å
	Si—O	1,252	2,83	1,627	8,0
Набор "Zircon 3". 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	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , 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

циркона [30—32]. В этих работах авторы использовали различные наборы параметров межатомных потенциалов, что привело к существенным различиям в полученных результатах. Поэтому перед нами встала дополнительная задача изучения влияния способа получения и типа межатомных потенциалов на кинетику накопления и отжига дефектов, возникающих в цирконе в результате движения в нем атома отдачи.

Перед началом проведения МД моделирований были критически рассмотрены четыре набора параметров атомистических межатомных потенциалов, имеющих в литературе, и сравнены основные результаты статического расчета структуры и свойств циркона.

Для первого набора параметров межатомных потенциалов "Zircon 1" [32] взаимодействия Zr—O, Si—O и O—O взяты в виде букингемовского потенциала (табл. 1). Они характеризуются отсутствием диполь-дипольного взаимодействия ( $C = 0$ ). Кроме того, для улучшения воспроизведения свойств циркона дополнительно использовали потенциал Морзе для пары Zr—Si. Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов (см. табл. 1), были оптимизированы программным комплексом GULP [41] с использованием экспериментальной информации о величинах параметров элементарной ячейки, координат атомов, постоянных упругости и термодинамических свойств. Структурные параметры для циркона взяты из [47], постоянные упругости — из [48], теплоемкость и энтропия — из [49, 50].

Второй набор параметров межатомных потенциалов ("Zircon 1-TBP"), кроме межатомных потенциалов из набора "Zircon 1", включал "трехчастичное взаимодействие" (потенциал изгиба угла связи) в тетраэдре SiO<sub>4</sub>

$$V_{ijk}(\theta) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2, \quad (4)$$

где  $k_B$  — силовая константа, эВ·град.<sup>-2</sup>;  $\theta$  — угол, град.;  $\theta_0$  — "оптимальный" тетраэдрический угол O—Si—O (109,47°).



Сравнение энергий френкелевских пар, рассчитанных методом Мотта—Литтлтона для четырех наборов параметров межатомных потенциалов с энергиями, полученными из первых принципов

Атом	$E_{FP}$ (метод МЛ), эВ				$E_{FP,theor}$ ( <i>ab initio</i> ), эВ
	"Zircon 1"	"Zircon 1-TBP"	"Zircon 2"	"Zircon 3"	
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

Для третьего набора параметров межатомных потенциалов "Zircon 2" [30] взаимодействия Zr—O и O—O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si—O взято в виде потенциала Морзе (см. табл. 1). Связь O—O характеризуется наличием диполь-дипольного взаимодействия ( $C = 100 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^6$ ). Параметры этого набора потенциалов оптимизированы с использованием программного комплекса GULP.

Четвертый набор параметров потенциалов "Zircon 3" [31] значительно отличается от предыдущих тем, что часть параметров была найдена с помощью квантово-химических расчетов малых фрагментов структуры ("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.

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 [42] с помощью программного комплекса GULP. Было показано, что добавление трехчастичного потенциала незначительно влияет на структурные и упругие параметры и в некоторой степени влияет на термодинамические параметры. Отметим, что значение модуля сжатия значительно лучше воспроизводится потенциалами "Zircon 2" и "Zircon 3". С другой стороны, для этих потенциалов модуль сдвига воспроизводится хуже.

Методом Мотта—Литтлтона с использованием программного комплекса GULP были рассчитаны энергии ФП для атомов Zr, Si и O для всех четырех потенциалов. Результаты расчетов представлены в табл. 2, в которой приведены также энергии ФП, полученные из первых принципов  $E_{FP,theor}$  [51]. Видно, что разница между рассчитанными энергиями ФП для изучаемых потенциальных наборов  $E_{FP}$  и энергиями, полученными из первых принципов  $\Delta E_{FP} = E_{FP} - E_{FP,theor}$ , меньше всего для потенциала "Zircon 3". Отметим также, что  $\Delta E_{FP}$  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 своих положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы (рис. 1, а). 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. 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  $N_f = 480—4970$ .

Вычисления для потенциалов "Zircon 1", "Zircon 1-TBP", "Zircon 2", "Zircon 3" параметра аморфизации  $\delta$  (3) дают значения 4,65, 3,72, 1,98 и 0,68. Таким образом, физически приемлемые значения (меньше 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  $\alpha$ -распад [52, 53]. Большинство из этих дефектов формируются в структуре вследствие движения атома тория с на-

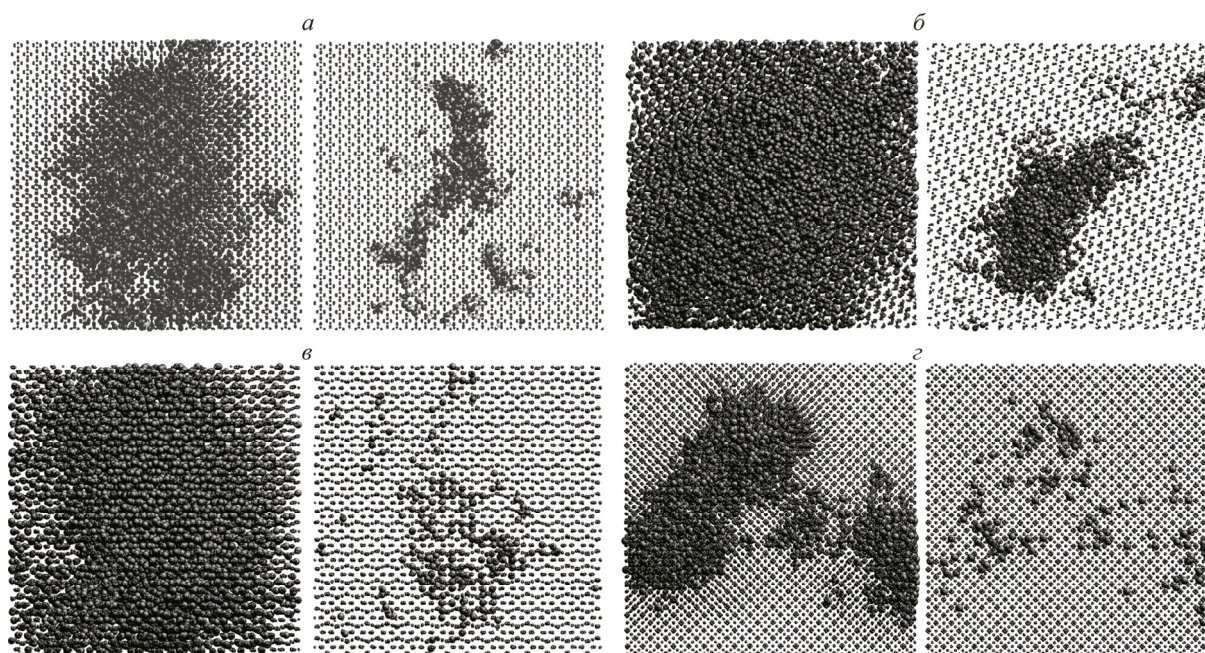


Рис. 1. Радиационное повреждение, возникающее при движении ядра отдачи Th в цирконе (а), монаците (б), лакарггите (в) и  $Gd_2Zr_2O_7$  (з) при максимальном повреждении (левая колонка) и после релаксации структуры (правая колонка)

чальной 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 дефектов, когда свободная энергия области с высокой дефектностью станет равной свободной энергии аморфного состояния [54]. Высокая локальная концентрация дефектов, необходимая для аморфизации, может быть достигнута как в КСА, возникающим при движении ядра отдачи, так и при перекрывании нескольких КСА, при котором локальная концентрация дефектов возрастает.

В соответствии с моделью "прямой аморфизации" любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области [55]. Уменьшение доли кристаллической фазы при каждом  $\alpha$ -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  $\alpha$ -распаде;  $D$  — доза облучения (расп./г).

Также была разработана модель "одинарного перекрывания" (перекрывание двух КСА)

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

и модель "двойного перекрывания" (перекрывание трех КСА)

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

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

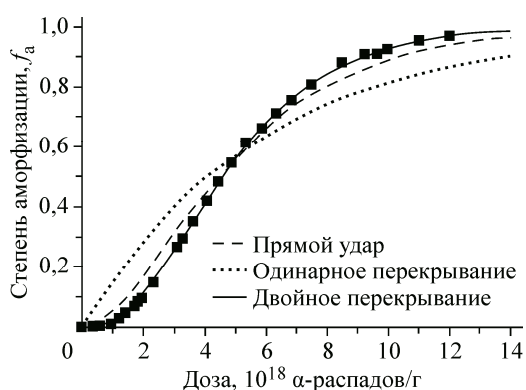


Рис. 2. Зависимость степени аморфизации в цирконе от дозы авторадиации [ 56 ]

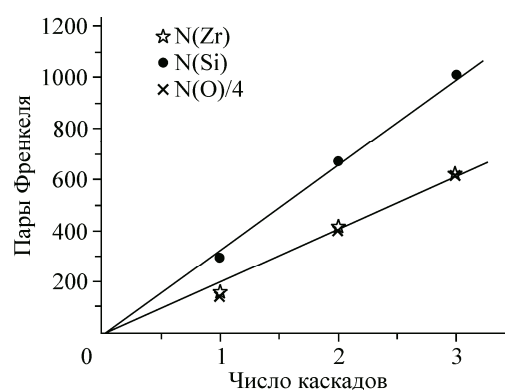


Рис. 3. Зависимость количества ФП от количества перекрывающихся каскадов смещений

Для подтверждения той или иной модели методом МД было изучено перекрытие КСА. С этой целью в выбранном фрагменте структуры было проведено МД моделирование трех последовательных КСА. При моделировании этих каскадов начальные скорости выбитых атомов направлены в сторону центра фрагмента структуры. Расстояние между каскадами смещенных атомов составляло 5—10 Å. Результаты показали (рис. 3), что количество дефектов, которые образуются в структуре циркона, увеличивается 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 более 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 корректная модель для описания повреждения структуры циркона — модель "прямой аморфизации".

**Моделирование радиационной устойчивости монацита  $\text{LaPO}_4$  и соединения  $\text{YbPO}_4$  со структурой циркона.** В качестве возможной альтернативы циркону  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$  можно рассмотреть существующие в природе ортофосфаты  $\text{LnPO}_4$  (Ln — лантаноид) со структурой монацита и циркона и их искусственные аналоги. При этом в соединения со структурой монацита можно иммобилизовать трех- и четырехвалентные актиноиды, а в соединения со структурой циркона — только четырехвалентные актиноиды. Заметим, что в отличие от циркона эти соединения очень редко находятся в метамиктном состоянии, несмотря на значительное присутствие атомов тория и урана [ 57 ].

Ранее были проведены экспериментальные исследования по изучению радиационной устойчивости этих соединений [ 57, 58 ]. Результаты этих работ показали, что ортофосфаты со структурой монацита характеризуются большей радиационной устойчивостью, чем ортофосфаты, содержащие тяжелые редкоземельные элементы. Так, критическая температура аморфизации  $T_c$  (температура, выше которой материал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц) составляет  $T_c \sim 1000$  К для циркона [ 58 ], 570 К для соединения  $\text{YbPO}_4$  со структурой циркона и 333 К для монацита  $\text{LaPO}_4$  [ 57 ].

Для воспроизведения свойств монацита были использованы два набора межатомных потенциалов (табл. 3). Параметры первого набора "Monazite 1" были заимствованы из работы [ 59 ], причем часть из них (отмеченная в табл. 3 курсивом) была оптимизирована с помощью программы GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов и постоянных упругости. Структурные параметры для монацита взяты из [ 33 ], постоянные упругости, полученные из квантово-химических расчетов — из [ 60 ],

Т а б л и ц а 3

Параметры наборов межатомных потенциалов,  
использованных при моделировании монацита  $\text{LaPO}_4$

Набор "Monazite 1". Заряды на атомах: $q(\text{La}) = 3,0 e_0$ , $q(\text{P}) = 1,784 e_0$ , $q(\text{O}) = -1,196 e_0$ .					
Потенциал Букингема	Связь	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , Å
		La—O	1928,618	0,332131	0
	O—O	9070,693	0,263291	0	10,0
Потенциал Морзе	Связь	$D$ , эВ	$\alpha$ , Å <sup>-2</sup>	$r_0$ , Å	$R_{\text{max}}$ , Å
	P—O	3,0	2,83	1,57	10,0
Набор "Monazite 2". Заряды на атомах: $q(\text{La}) = 1,6 e_0$ , $q(\text{P}) = 3,2 e_0$ , $q(\text{O}) = -1,2 e_0$ .					
Потенциал Букингема	Связь	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , Å
	La—O	11076,219	0,269773	270,216	10,0
	O—O	1388,77	0,351668	175,0	10,0
	P—O	9034,21	0,19264	19,88	10,0

модуль сжатия и модуль сдвига (экспериментальные величины) — из [ 61 ], теплоемкость и энтропия — из [ 62 ].

Результаты вычислений показывают [ 43 ], что этот набор межатомных потенциалов хорошо воспроизводит структурные параметры, удовлетворительно — упругие постоянные (кроме постоянной упругости  $C_{11}$ ), плохо — термодинамические свойства, модуль сжатия  $K$  и модуль сдвига  $G$ . В этой связи был проведен поиск набора межатомных потенциалов, который лучше бы воспроизводил термодинамические и упругие характеристики монацита [ 43 ]. Этот набор отличается от предыдущего тем, что параметры потенциалов были найдены квантово-химическими расчетами малого фрагмента  $\text{H}_4\text{AlO}_4$  ("из первых принципов"), тогда как предыдущие потенциалы были получены путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик монацита при варьировании параметров потенциалов (см. табл. 3). Результаты таких вычислений показали, что набор межатомных потенциалов "Monazite 2" хорошо воспроизводит структурные параметры и неплохо — термодинамические и упругие свойства соединения.

Для воспроизведения свойств ортофосфата  $\text{YbPO}_4$  со структурой циркона был использован набор межатомных потенциалов на основе потенциала "Monazite 2". Этот потенциал был оптимизирован с помощью программы GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов и постоянных упругости (табл. 4). Результаты показывают [ 43 ], что этот набор межатомных потенциалов хорошо воспроизводит структурные параметры, неплохо — упругие постоянные и термодинамические свойства.

В качестве ядра отдачи для нанофрагментов ортофосфатов (около 5 млн атомов, размеры фрагмента структуры:  $400 \times 400 \times 400$  Å) использовался атом тория с энергией 30 кэВ. Энергии атомов отдачи были выбраны таким образом, чтобы КСА находился в центральной части фрагмента структуры.

Т а б л и ц а 4

Параметры набора межатомных потенциалов,  
использованного при моделировании соединения  $\text{YbPO}_4$

Заряды на атомах: $q(\text{Yb}) = 1,4 e_0$ , $q(\text{P}) = 3,2 e_0$ , $q(\text{O}) = -1,15 e_0$ .					
Потенциал Букингема	Связь	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , Å
	Yb—O	11716,219	0,251405	260,2168	10,0
	O—O	1388,77	0,358676	175,0	10,0
	P—O	9034,208	0,19264	19,88	10,0

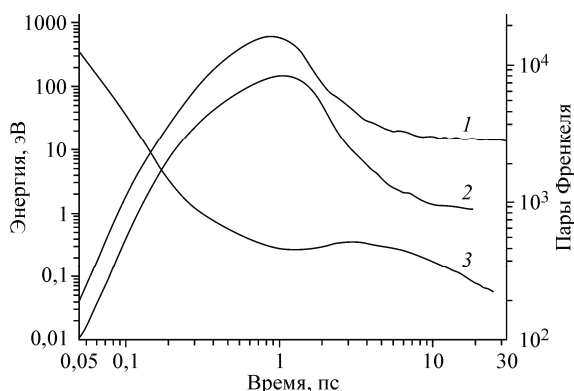


Рис. 4. Общее количество ФП для первого "Monazite 1" (кривая 1) и второго "Monazite 2" (кривая 2) наборов параметров потенциалов и усредненная энергия междоузельных атомов (кривая 3)

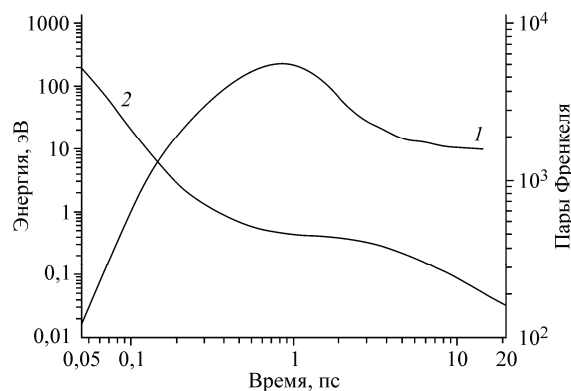


Рис. 5. Общее количество ФП для соединения  $\text{YbPO}_4$  со структурой циркона (кривая 1) и усредненная энергия междоузельных атомов (кривая 2)

Для сравнения двух потенциалов для монацита была построена зависимость общего количества ФП (ФП атомов кислорода, фосфора и лантана) в его структуре от времени (рис. 4). Также на этом рисунке приведена зависимость усредненной энергии междоузельных атомов от времени.

Результаты показывают, что баллистический этап наблюдается в интервале от 0 до 1 пс (см. рис. 4). После этого времени усредненная энергия междоузельных атомов становится сравнимой с энергией атомов в точке плавления  $E_{\text{пл}} = (3/2)kT_{\text{пл}} \approx 0,3$  эВ [63]. Это означает, что большинство смещенных атомов находится в "расплавленной зоне" монацита, но энергии этих атомов составляют менее 1 эВ. Поэтому атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров  $\text{PO}_4$  в структуре ортофосфатов, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами.

На этом этапе ("тепловой этап") количество смещенных тетраэдров определяется термодинамическими характеристиками. Набор межатомных потенциалов "Monazite 1", который характеризуется заниженными значениями энтропии и теплоемкости, также характеризуется заниженными значениями теплопроводности. В этом случае отвод тепла из КСА меньше и максимальное количество смещенных атомов больше (см. рис. 4).

После формирования максимального количества ФП (см. рис. 1, б и рис. 4) происходит первоначальная релаксация структуры, на протяжении которой большинство междоузельных атомов возвращаются в свое положение равновесия. Полученные результаты показывают (см. рис. 4), что способность к восстановлению структуры значительно сильнее выражена у структуры, основанной на потенциале "Monazite 2".

Подобным образом была построена зависимость общего количества ФП атомов кислорода, фосфора и иттербия для соединения  $\text{YbPO}_4$  со структурой циркона от времени (рис. 5). Для более детального изучения процессов, которые происходят в КСА, были изучены различия в кинетике накопления и рекомбинации дефектов для двух минералов.

Из рис. 6 видно, что после времени 2,5 пс усредненная энергия междоузельных атомов для  $\text{LaPO}_4$  становится выше, чем для соединения  $\text{YbPO}_4$ . Также можно отметить, что после времени 3 пс прослеживается похожая закономерность для количества междоузельных атомов. Таким образом более высокая радиационная устойчивость монацита  $\text{LaPO}_4$  по сравнению с соединением  $\text{YbPO}_4$ , по-видимому, также связана с более длительной релаксацией структуры монацита.

Рассчитанная вероятность "выживания" ФП атомов кислорода (величина, обратная вероятности их рекомбинации) для изучаемых структур зависит от смещения атомов кислорода — с увеличением расстояния между вакансией и смещенным атомом ( $d_{v-i}$ ) вероятность рекомбинации ФП понижается (рис. 7). Эти данные также показывают, что вероятность "выживания" ФП значительно ниже в структуре монацита  $\text{LaPO}_4$  по сравнению с соединением  $\text{YbPO}_4$ .

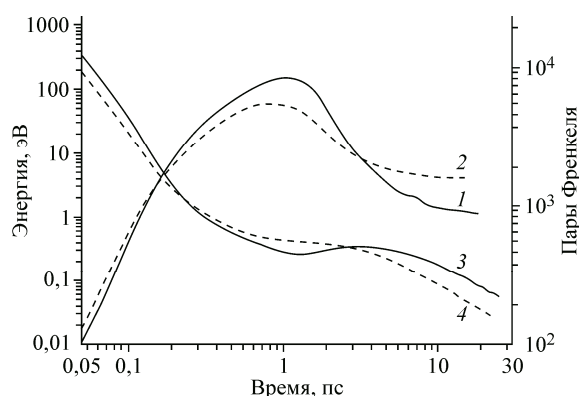


Рис. 6. Общее количество ФП для  $\text{LaPO}_4$  (кривая 1) и  $\text{YbPO}_4$  (кривая 2) и усредненная энергия междоузельных атомов для этих соединений (кривые 3 и 4 соответственно)

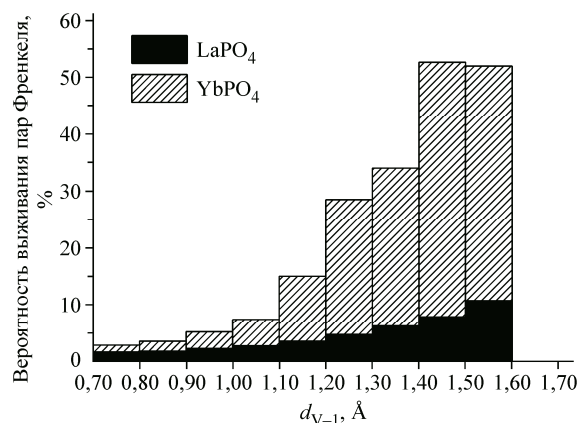


Рис. 7. Зависимость относительного количества ФП атомов кислорода, остающихся в структуре в конце моделирования, от расстояния между вакансией и смещенным атомом для  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{YbPO}_4$

Расчеты параметра аморфизации  $\delta$  показывают, что для монацита  $\text{LaPO}_4$  параметр составляет 0,39, а для ортофосфата  $\text{YbPO}_4$  — около 1. Эти величины согласуются с экспериментальными данными: критическая температура аморфизации (температура, выше которой материал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц) составляет 570 К для соединения  $\text{YbPO}_4$  и 333 К для монацита  $\text{LaPO}_4$  [ 57 ].

**Моделирование радиационной устойчивости лакаргиита  $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ .** Еще одной из перспективных матриц для утилизации ВАО является матрица на основе химического соединения  $\text{CaZrO}_3$ , имеющая ромбически искаженную структуру перовскита (группа  $Pbnm$ ). В 2007 г. был зарегистрирован новый минерал лакаргиит, представляющий собой тройной твердый раствор  $\text{CaZrO}_3$ — $\text{CaTiO}_3$ — $\text{CaSnO}_3$  с максимальной мольной долей  $x(\text{CaZrO}_3) = 0,93$  и максимальными долями  $x(\text{CaTiO}_3) = 0,22$ ,  $x(\text{CaSnO}_3) = 0,20$  [ 64 ]. В структуре кристалла присутствует большое количество примесей  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , а также  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Авторы работы [ 64 ] предполагают, что высокая концентрация U и Th в лакаргиите при возрасте пород 2,5—2,8 млрд лет при отсутствии каких-либо следов метамиктизации свидетельствует о его высокой радиационной устойчивости.

Нами было проведено исследование радиационной устойчивости лакаргиита как возможного материала для иммобилизации радиоактивных отходов. Для этого были изучены механизмы формирования КСА в структуре лакаргиита, возникающего в результате  $\alpha$ -распада, методом молекулярной динамики.

Численные параметры, входящие в выражение (1) для потенциалов (табл. 5), были оптимизированы в работе [ 65 ] с помощью программного комплекса GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов, упругих и термодинамических свойств. Расчеты проводились в частично ковалентном приближении. Структурные, термодинамические и упругие параметры для  $\text{CaTiO}_3$  взяты из [ 66, 67 ], для  $\text{CaSnO}_3$  — из [ 67, 68 ], для  $\text{CaZrO}_3$  — из [ 67, 69 ]. Результаты показывают хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными [ 44 ].

Для моделирования твердых растворов необходимо дополнительно решить проблему распределения атомов в расчетной сверхъячейке ограниченных размеров для наилучшей имитации неупорядоченности и определения оптимальной размерности такой сверхъячейки. Ори-

Т а б л и ц а 5

Параметры межатомных потенциалов, использованных при моделировании лакаргиита

Взаимодействие	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>
$\text{Ca}^{2+}—\text{O}^{1,73-}$	1340,18	0,3210	0,0
$\text{Zr}^{3,19+}—\text{O}^{1,73-}$	770,02	0,3698	0,0
$\text{Ti}^{3,19+}—\text{O}^{1,73-}$	561,608	0,38096	0,0
$\text{Sn}^{3,19+}—\text{O}^{1,73-}$	766,2	0,36408	0,0
$\text{O}^{1,73-}—\text{O}^{1,73-}$	22764,0	0,1490	43,0

гинальный авторский подход, изложенный в работах [ 70, 71 ] и реализованный в программе Vitar 2.0 [ 71 ], позволяет в рамках ячейки разумных конечных размеров максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в макроскопическом кристалле. Кроме того, он дает возможность обойтись одной "оптимальной (или репрезентативной)" конфигурацией расположения атомов в сверхъячейке, что немаловажно для минимизации времени вычислений.

В качестве ядра отдачи для нанофрагмента структуры состава  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$  с размерами  $310 \times 290 \times 315 \text{ \AA}$ , содержащего 1,4 млн атомов, с "оптимальным" распределением Zr, Ti и Sn по изоморфным позициям использовался выбитый атом тория (аналог атома отдачи) с энергией 20 кэВ.

Проведенные расчеты показали [ 44 ], что после формирования КСА при  $t = 0,7$  пс (количество дефектов в этот момент времени достигает  $N_{\text{max}} \approx 11500$ ) начинается "восстановление" структуры — часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. В конце моделирования ( $t = 20$  пс) общее количество дефектов (ФП и антиструктурных дефектов) составляет  $N_{\text{final}} = 240$ .

В отличие от ряда ранее исследованных нами методом МД циркона [ 42 ] и фосфатов [ 43, 45 ], где в конце моделирования сохранялись значительные аморфизованные области, эти дефекты в лакаргиите носят в основном точечный характер, что указывает на большую устойчивость этого минерала к радиационному воздействию (см. рис. 1, в).

Также была рассчитана энергия образования ФП и антиструктурных дефектов в процессе радиационного разупорядочения с помощью классической модели МЛ с использованием программного комплекса GULP (табл. 6).

Для более детального изучения процессов, которые происходят в структуре лакаргиита, было проведено МД моделирование радиационного повреждения в соединениях  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Результаты этих расчетов, а также энергий ФП и антиструктурных дефектов для соединений  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  представлены в табл. 7.

Вычисленное для лакаргиита  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$  значение "параметра аморфизации"  $\delta$  изменяется от 0,06 для соединений  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$  до 0,11 для соединения  $\text{CaTiO}_3$  (рис. 8). Эти значения намного ниже, чем в случае структуры циркона (0,68) [ 42 ] и фосфатов со структурой

Т а б л и ц а 6

Дефекты в лакаргиите  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$   
в конце МД моделирования

Дефект	$E$ , эВ	Количество
$V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i''$	9,07	25
$V_{\text{Zr}}'''' + \text{Zr}_i''''$	16,17	10
$V_{\text{Ti}}'''' + \text{Ti}_i''''$	16,16	6
$V_{\text{Sn}}'''' + \text{Sn}_i''''$	16,59	3
$V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	6,18	97
$\text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{Zr}_{\text{Ca}}''$	2,49	73
$\text{Ca}_{\text{Ti}}'' + \text{Ti}_{\text{Ca}}''$	4,26	15
$\text{Ca}_{\text{Sn}}'' + \text{Sn}_{\text{Ca}}''$	2,95	7
$\text{Zr}_{\text{Ti}}^x + \text{Ti}_{\text{Zr}}^x$	0,54	6

Т а б л и ц а 7

Дефекты в соединениях  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$   
в конце МД моделирования

Соединение	Дефект	$E$ , эВ	Количество
$\text{CaZrO}_3$	$V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i''$	9,07	28
	$V_{\text{Zr}}'''' + \text{Zr}_i''''$	16,17	8
	$V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	6,18	77
$\text{CaSnO}_3$	$\text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{Zr}_{\text{Ca}}''$	2,49	98
	$V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i''$	9,60	27
	$V_{\text{Sn}}'''' + \text{Sn}_i''''$	16,59	9
$\text{CaTiO}_3$	$V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	6,35	82
	$\text{Ca}_{\text{Sn}}'' + \text{Sn}_{\text{Ca}}''$	2,95	70
	$V_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i''$	11,53	13
	$V_{\text{Ti}}'''' + \text{Ti}_i''''$	16,16	15
	$V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	6,74	222
	$\text{Ca}_{\text{Ti}}'' + \text{Ti}_{\text{Ca}}''$	4,26	82

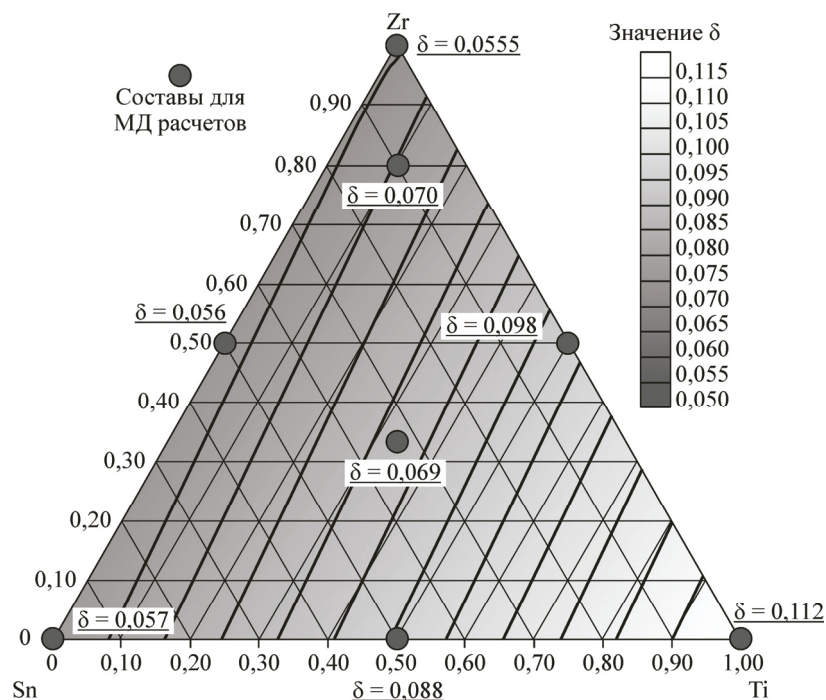


Рис. 8. Диаграмма изменения параметра склонности к аморфизации в зависимости от состава твердого раствора  $\text{CaZrO}_3\text{—CaTiO}_3\text{—CaSnO}_3$ , построенная по данным МД расчетов

монацита  $\text{LaPO}_4$  (структурный тип монацита) и  $\text{YbPO}_4$  (структурный тип циркона), для которых  $\delta = 0,39$  и  $1,00$  соответственно [ 43 ].

Также были вычислены значения  $\delta$  для других составов изучаемой структуры, что позволяет проследить изменение параметра в зависимости от преобладания  $\text{Ti/Zr/Sn}$  в твердом растворе. Как видно из рис. 8, вхождение олова в твердый раствор практически не ухудшает эксплуатационные свойства материала, тогда как при наличии существенных добавок  $\text{Ti}$  параметр аморфизации вырастает значительно.

Полученные результаты показывают, что радиационная устойчивость лакаргиита  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ , а также соединений  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  и  $\text{CaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Ti}_0\text{O}_3$  значительно выше, чем соединения  $\text{CaTiO}_3$ , что может быть объяснено более высокой ковалентностью связи  $\text{Ti—O}$  по сравнению со связями  $\text{Zr—O}$  и  $\text{Sn—O}$ .

Полученные данные демонстрируют высокую радиационную устойчивость изучаемого соединения состава  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ , которое может быть предложено в качестве матрицы для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными работы [ 64 ], в которой наблюдалась ассоциация лакаргиита в кристаллическом состоянии с сильно метамиктным цирконом.

**Моделирование радиационной устойчивости в соединениях  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора.** Еще одной перспективной матрицей для утилизации ВАО является матрица на основе химического соединения  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A — лантаноид, B = Zr, Ti, Sn) с идеальной стехиометрией  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ , имеющая структуру минерала пирохлора (группа  $Fd3m$ ). Атомы типа A размещены в  $16d$  позициях  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , атомы типа B — в  $16c$  позициях  $(0, 0, 0)$ . Атомы кислорода размещены в  $48f$  позициях  $(x, 1/8, 1/8)$  (атомы O) и  $8b$  позициях  $(3/8, 3/8, 3/8)$  (атомы O') [ 72 ].

Соединения со структурой пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A — лантаноид, B = Zr, Ti, Sn) характеризуются рядом физических, химических свойств и свойств электронной структуры, в том числе высокой ионной проводимостью, сверхпроводимостью, люминесценцией и ферромагнетизмом



[ 73 ]. Это приводит к существенной области применения: в качестве твердого электролита, датчика кислородного газа и топливных элементов в космосе. В частности, экспериментальные изучения показали, что эти соединения могут быть использованы в качестве матриц для иммобилизации ВАО [ 6 ].

Экспериментальные исследования продемонстрировали [ 6 ], что радиационная устойчивость титанат-цирконатных пироксидов  $Gd_2Ti_{2-x}Zr_xO_7$  повышается с увеличением концентрации циркония. Соединение  $Gd_2Ti_2O_7$  склонно к аморфизации при температурах до 1100 К и дозе повреждения 0,2 сна. В то же время соединение  $Gd_2Zr_2O_7$  очень устойчиво к радиационным воздействиям и остается в кристаллическом состоянии вплоть до доз 7 сна и очень низких температур (25 К), испытывая радиационно-индуцированный переход к неупорядоченной флюоритовой структуре, которая является радиационно-устойчивой.

Ряд теоретических исследований, основанных на вычислениях энергии статических конфигураций, было выполнено для объяснения взаимосвязи радиационной устойчивости пироксидов с их химическим составом. Стабильность и радиационная устойчивость пироксидов связана с энергией образования точечных дефектов (в том числе антиструктурных дефектов) [ 36 ].

С точки зрения классических теоретических моделей, энергии формирования дефектов зависят от катионного радиуса: соединения с близкими радиусами для катионов А и В более радиационно устойчивые, а соединения с большим значением  $r_A/r_B$  показывают большую склонность к аморфизации. При этом влияние катиона В более значимо, чем катиона А. Так, в последние годы стало очевидным то, что радиационная устойчивость не может быть охарактеризована лишь соотношением катионного радиуса [ 6, 36 ].

Статические вычисления в определенной степени корректно предсказывают легкость превращения структуры пироксидов в неупорядоченную флюоритовую структуру. Однако эти вычисления не учитывают энергию активации релаксации радиационно-стимулированных дефектов, влияние высоких концентраций дефектов, а также температуры и давления на создание и рекомбинацию дефектов. Следовательно, необходимо выполнить исследование динамических процессов, происходящих при формировании КСА, под действием ядра отдачи, возникающего в результате  $\alpha$ -распада. Исследование радиационной устойчивости соединений  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  методом МД было проведено нами в [ 46 ].

Численные параметры, входящие в выражение (1) для потенциалов (табл. 8), были заимствованы из работ [ 71, 72 ], причем часть из них (отмеченная в табл. 8 курсивом) была оптимизирована программным комплексом GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов, упругих и термодинамических свойств. Расчеты проводились в частично ковалентном приближении. Структурные, термодинамические и упругие параметры для  $Gd_2Zr_2O_7$  взяты из [ 72, 74, 75 ], для  $Gd_2Ti_2O_7$  — из [ 75, 76 ]. Результаты показывают хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными [ 46 ].

В качестве ядра отдачи для нанофрагмента изучаемых структур с размерами  $295 \times 295 \times 295 \text{ \AA}$ , содержащего около 2 млн атомов, использовался выбитый атом тория (аналог атома отдачи) с энергией 15 кэВ. Проведенные расчеты показали [ 46 ], что после формирования КСА при  $t = 0,5 \text{ пс}$  для соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  (количество дефектов в этот момент времени достигает

Т а б л и ц а 8

*Параметры потенциалов Букингема, использованных при моделировании пироксидов  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$*

Взаимодействие	<i>A</i> , эВ	$\rho$ , $\text{\AA}$	<i>C</i> , эВ $\cdot\text{\AA}^6$
$Gd^{2,55+}—O^{1,7-}$	2214,40	0,3154	19,90
$Zr^{3,4+}—O^{1,7-}$	<i>807,794</i>	0,3698	0,0
$Ti^{3,4+}—O^{1,7-}$	<i>595,277</i>	0,38096	0,0
$O^{1,7-}—O^{1,7-}$	22764,0	0,1490	43,0

$N_{\max} \approx 2300$ ) и при  $t = 0,8 \text{ пс}$  для соединения  $Gd_2Ti_2O_7$  ( $N_{\max} \approx 8800$ ) начинается "восстановление" структуры — большая часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. В конце моделирования ( $t = 20 \text{ пс}$ ) общее количество дефектов (ФП и антиструктурных дефектов) составляет  $N_{\text{final}} = 80—150$  в зависимости от структуры (см. рис. 1, 2, табл. 9).

Проведено изучение дефектов, возникающих в кислородной подрешетке (рис. 9). Пока-

Т а б л и ц а 9

Дефекты в структурах  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  в конце МД моделирования

Соединение	Дефект	$E$ , эВ	Количество	Параметр $\delta$	Соединение	Дефект	$E$ , эВ	Количество	Параметр $\delta$
$Gd_2Zr_2O_7$	$V_{Gd}''' + Gd_i''''$	19,38	18	0,05	$Gd_2Ti_2O_7$	$V_{Gd}''' + Gd_i''''$	18,18	12	0,09
	$V_{Zr}'''' + Zr_i''''$	25,32	9			$V_{Ti}'''' + Ti_i''''$	22,01	16	
	$V_O'' + O_i''$	5,77	31			$V_O'' + O_i''$	8,13	75	
	$Gd'_{Zr} + Zr'_{Gd}$	2,64	23			$Gd'_{Zr} + Zr'_{Gd}$	3,09	46	

Т а б л и ц а 10

Энергетические характеристики  
48f вакансий в структурах  
 $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$

Соединение	$\Delta E_{split}$ , эВ	$E$ , эВ	$E_{эксп}$ , эВ
$Gd_2Zr_2O_7$	-0,39	0,46	0,73
$Gd_2Ti_2O_7$	0,50	0,86	0,93

зано, что в процессе накопления и последующей рекомбинации дефектов часть междоузельных атомов кислорода ( $O_i$ ) переходят в позиции  $8a$  ( $O_{8a}$ ). Установлено, что для соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  этот процесс более характерен, чем для соединения  $Gd_2Ti_2O_7$ . Поэтому в соединении  $Gd_2Zr_2O_7$  формируется значительно меньше ФП атомов кислорода, чем в соединении  $Gd_2Ti_2O_7$  (см. рис. 9, табл. 10).

В дополнение к данным МД расчета в рамках используемой модели межатомных потенциалов была рассчитана энергия образования ФП и антиструктурных дефектов с помощью классической модели "вложенных сфер" Мотта—Литлттона (МЛ). Результаты расчетов энергий ФП и антиструктурных дефектов для атомов Gd, Zr, Ti и O представлены в табл. 9. Вычисленное для изучаемой структуры значение "параметра аморфизации"  $\delta$ , равное 0,05 для соединения  $Gd_2Zr_2O_7$ , намного ниже, чем для соединения  $Gd_2Ti_2O_7$  (0,09).

Также нами было исследовано формирование расщепленных вакансий (образование двух 48f вакансий и междоузельного атома кислорода между ними) в структурах изучаемых соединений [77]. Методом МЛ рассчитана разница в энергии образования расщепленной и единичной вакансий:

$$\Delta E_{split} = E(2V_{O48f} + O_i) - E(V_{O48f}). \quad (8)$$

Результаты показали [46], что в случае соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  образование расщепленных вакансий выгодно, а в случае  $Gd_2Ti_2O_7$  — нет. Также методом температурно-ускоренной динамики с применением пакета DL\_POLY\_Classic [78] были изучены диффузионные процессы в кислородной подрешетке. Была рассчитана энергия активации миграции 48f вакансий ( $V_{O48f} \rightarrow V_{O48f}$ ). Эти величины (см. табл. 10) согласуются с экспериментальными значениями энергии активации диффузии атомов кислорода ( $E_{эксп}$ ) [79].

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой радиационной устойчивости цирконатного пироксера  $Gd_2Zr_2O_7$  по сравнению с титанатным аналогом и согласуются с экспериментальными данными работ [6, 36]. Такое различие связано с более частыми переходами междоузельных атомов кислорода в  $8a$  вакансии и меньшим накоплением антиструктурных

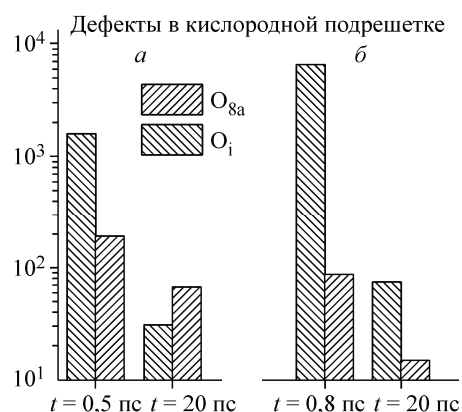


Рис. 9. Количество междоузельных атомов кислорода ( $O_i$ ) и атомов кислорода в  $8a$  позиции ( $O_{8a}$ ) для соединений  $Gd_2Zr_2O_7$  (а) и  $Gd_2Ti_2O_7$  (б)

дефектов в структуре  $Gd_2Zr_2O_7$  по сравнению с титанатным аналогом с образованием расщепленных  $48f$  вакансий, а также с их меньшей энергией активации миграции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизмы радиационного разрушения минералов, перспективных для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов, были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с применением программного комплекса DL\_POLY.

Рассмотрено формирование поврежденной области в изучаемых структурах. Показано, что на первоначальном этапе формирования каскада смещений движение выбитого атома приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются из своих положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы. Такой баллистический этап для всех изученных структур длится  $t = 0-1$  пс. После этого времени на начале "теплого этапа" энергия большинства междоузельных атомов составляет менее 1 эВ. Такие атомы не смещают другие атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это в частности приводит к смещению большого количества тетраэдров  $PO_4/SiO_4$  в структуре ортофосфатов/ортосиликатов, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами. После формирования каскада смещений начинается "восстановление" структуры — часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. Вероятность выживания ФП увеличивается с расстоянием между вакансией и смещенным атомом.

На основании приведенной выше информации можно заключить, что метод молекулярной динамики позволяет получать информацию о поведении системы на атомном уровне (наноуровне) и во временном интервале, составляющем десятки пикосекунд. Поэтому при изучении  $\alpha$ -распада этот метод дает важную информацию, которая касается формирования каскадов смещенных атомов и процессов релаксации в поврежденной структуре.

Также были рассчитаны энергии образования ФП и антиструктурных дефектов в процессе радиационного разупорядочения с помощью классической модели "вложенных сфер" Мотта—Литтлтона для этих соединений. Нами предложено использовать параметр, который характеризует склонность к аморфизации минералов под действием радиационного повреждения и рассчитывается как часть энергии выбитого атома, которая "эффективно" расходуется на формирование ФП в каскаде смещенных атомов. Результаты показывают, что этот параметр составляет около 1 для ортофосфата  $YbPO_4$ , 0,68 для циркона  $ZrSiO_4$ , 0,39 для монацита  $LaPO_4$ , 0,07 для структуры лакаргита  $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O$  и 0,05 для соединения  $Gd_2Zr_2O_7$  со структурой пироклора. Таким образом, результаты расчетов методами МД и с помощью модели Мотта—Литтлтона показывают, что радиационная устойчивость минеральной матрицы с химическим составом, приближенным к соединению  $Gd_2Zr_2O_7$ , а также к минералу лакаргиту, является одной из самых высоких среди изученных на настоящее время химических соединений. В этой связи матрицы состава  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O_3$  могут представлять несомненный интерес при решении как фундаментальных, так и прикладных проблем, связанных с изоляцией и захоронением высокоактивных радиоактивных отходов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солонин М.И., Поляков А.С. // Наука и жизнь. – 2001. – **11**. – С. 40.
2. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С. // Докл. АН. – 2014. – **454**, № 2. – С. 211.
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Лившиц Т.С. и др. // Геохимия. – 2010. – № 1. – С. 3.
4. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. и др. // Докл. АН. – 2012. – **443**, № 6. – С. 1.
5. Burakov V.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V. et al. // Mat. Res. Soc. Sym. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. – 2001. – **663**. – P. 307.
6. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. – **2004**. – **95**, N 11. – P. 5949.
7. Boatner L.A., Sales B.C. In: Radioactive Waste Forms for the Future / Eds. W. Lutze and R.C. Ewing – Amsterdam: North-Holland, 1988. – P. 495 – 464.
8. Harker A.B. In: Radioactive Waste Forms for the Future / Eds. W. Lutze and R.C. Ewing – Amsterdam: North-Holland, 1988. – P. 336 – 392.

9. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.L. In: Radioactive Waste Forms for the Future / Eds. W. Lutze and R.C. Ewing. – Amsterdam: North-Holland, 1988. – P. 233 – 334.
10. Ewing R.C., Meldrum A., Wang Lu-Min et al. // Rev. Mineral. Geochem. – 2003. – **53**. – P. 387.
11. Гречановский А.Е. Радиационная устойчивость природных и искусственных минеральных матриц для долговременной и экологически безопасной утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. – Киев: Логос, 2012.
12. Reeve K.D., Woolfrey J.L. // J. Aust. Ceram. Soc. – 1980. – **16**. – P. 10.
13. Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A. et al. // J. Mater. Res. – **1998**. – **13**, N 6. – P. 1434.
14. Hobbs L.W., Pascucci M.R. // J. Physique. – 1980. – **41**. – P. 237.
15. Weber W.J. // J. Nucl. Mater. – 1981. – **98**. – P. 206.
16. Weber W.J. // J. Am. Ceram. Soc. – 1982. – **65**. – P. 544.
17. Weber W.J. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII / Eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing – Pittsburgh: Materials Research Society, 1985.
18. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. // Progr. Nucl. Energy. – 1995. – **29**, N 2. – P. 63.
19. Weber W.J., Roberts F.P. // Nucl. Technol. – 1983. – **60**. – P. 178.
20. Weber W.J. // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 1991. – **43**, N 7. – P. 35.
21. Pabst A. // J. Appl. Phys. – 1952. – **37**. – P. 137.
22. Ewing R.C. // Am. Mineral. – 1975. – **60**. – P. 728.
23. Ewing R.C., Chakoumakos B.C., Lumpkin G.R., Murakami T. // Mater. Res. Soc. Bull. – 1987. – **12**. – P. 58.
24. Ewing R.C., Haaker R.F. // Nucl. Chem. Waste Mgmt. – 1980. – **1**, N 1. – P. 51.
25. Ewing R.C., Chakoumakos B.C., Lumpkin G.R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1988. – **32**, N 1-4. – P. 487.
26. Smith R. Atomic and ion collisions in solids and in at surfaces: theory, simulations and applications. – UK, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
27. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. The stopping and range of ions in matter. – USA, SRIM Co., 2008.
28. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1989.
29. Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. // J. Mater. Res. – 1995. – **10**. – P. 243.
30. Trachenko K.O., Dove M.T., Geisler T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – **16**, N 27. – P. 2623.
31. Yu J., Devanathan R., Weber W.J. // J. Mater. Chem. – 2009. – **19**, N 23. – P. 3923.
32. Замятин Д.А., Щанова Ю.В., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Тр. ИГТ УрО РАН. – 2009. – **156**. – С. 303.
33. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. // Am. Mineral. – 1995. – **80**, N 1/2. – P. 21.
34. Mullica D.F., Sappenfield E.L., Boatner L.A. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **174**. – P. 155.
35. Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsh A., Scharer U. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2004. – **68**, N 11. – P. 2517.
36. Sickafus K.E., Minervini L., Grimes R.W. et al. // Science. – 2000. – **289**. – P. 748.
37. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. – 2005. – **228**, N 1-4. – P. 299.
38. Todorov I.T., Smith W. // Phil. Trans. Royal Soc. A. – 2004. – **362**, N 1822. – P. 1835.
39. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов – М.: ГЕОС, 2012.
40. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. – 1938. – **34**. – P. 485.
41. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. – 2003. – **29**, N 5. – P. 291.
42. Urusov V.S., Grechanovsky A.E., Eremin N.N. // Geol. Ore Deposits. – 2012. – **54**, N 5. – P. 398.
43. Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S. // Phys. Solid State. – 2013. – **55**, N 9. – P. 1929.
44. Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S. // Dokl. Physics. – 2013. – **58**, N 9. – P. 371.
45. Urusov V.S., Grechanovsky A.E., Eremin N.N. // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – **38**, N 1. – P. 55.
46. Urusov V.S., Grechanovsky A.E., Eremin N.N. // Dokl. Physics. – 2014. – **59**, N 6. – P. 263.
47. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. // Am. Miner. – 1971. – **56**, N 5/6. – P. 782.
48. Özkan H., Cartz L., Jamieson J.C. // J. Appl. Phys. – 1974. – **45**, N 2. – P. 556.
49. Ahrens T.J. (Ed.). Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants. Shelf 2. – USA, Washington: AGU Reference, 1995.
50. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J. et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**, N 6. – P. 064115.
51. Crocombette J.-P. // Phys. Chem. Miner. – 1999. – **27**, N 2. – P. 138.
52. Farnan L., Salje E.K.H. // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**, N 4. – P. 2084.
53. Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – **12**, N 11. – P. 2401.
54. Swanson M.L., Parsons J.R., Hoelke C.W. // Rad. Eff. – 1971. – **9**. – P. 249.
55. Webb R.P., Carter G. // Rad. Eff. – 1981. – **59**. – P. 69.
56. Weber W.J. // J. Mater. Res. – 1990. – **5**, N 11. – P. 2687.
57. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. // Phys. Rev. B. – 1997. – **56**, N 21. – P. 13805.

58. Meldrum A., Zinkle S.J., Boatner L.A., Ewing R.C. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 6. – P. 3981.
59. Rabone J.A.L., de Leeuw N.H. // J. Comp. Chem. – 2006. – **27**, N 2. – P. 253.
60. Wang J., Zhou Y., Lin Z. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **87**, N 5. – P. 051902.
61. Morgan P.E.D., Marshall D.B. // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – **78**, N 6. – P. 1553.
62. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V. et al. // Thermochemica Acta. – 2008. – **474**, N 1-2. – P. 47.
63. Hikichi Y., Nomura T. // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – **70**, N 10. – P. 252.
64. Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th. et al. // Am. Mineral. – 2008. – **93**, N 12. – P. 1903.
65. Протасов Н.М., Еремин Н.Н. // Сб. тез. IV Всерос. молодежной научной конф. "Минералы: строение, свойства, методы исследования". – Екатеринбург, 2012.
66. Buttner R.H., Maslen E.N. // Acta Crystallogr. – 1992. – **48**, N 5. – P. 644.
67. Ross N.L., Angel R.J., Kung J., Chaplin T.D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – **718**. – P. 115.
68. Vegas A., Vallet-Reg M., Gonzales-Calbet J.M., Alario-Franco M.A. // Acta Crystallogr. B. – 1986. – **42**, N 2. – P. 167.
69. Koopmans H.J.A., van de Velde G.M.H., Gellings P.J. // Acta Crystallogr. C – 1983. – **39**, N 10. – P. 1323.
70. Еремин Н.Н., Деянов П.З., Урусов В.С. // Физика и химия стекла. – 2008. – **34**, № 1. – С. 9.
71. Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Талис Р.А., Урусов В.С. В: Сборник научных статей VII Международной заочно-практической конференции "Теория и практика современной науки" (Вып. 7, Т. 1). – М.: Спецкнига, 2012.
72. Minervini L., Grimes R.W., Tabira Y. et al. // Philos. Mag. A. – 2002. – **82**, N 1. – P. 123.
73. Panero W.R., Stixrude L., Ewing R.C. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**, N 5. – P. 054110.
74. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. // Bull. Mater. Sci. – 2009. – **32**, N 6. – P. 603.
75. Xiao H.Y., Weber W.J. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – **23**, N 3. – P. 035501.
76. Janßen A., Pöml P., Beneš O. et al. // J. Chem. Thermodyn. – 2009. – **41**, N 9. – P. 1049.
77. Pirzada M., Grimes R.W., Minervini L. et al. // Solid State Ionics. – 2001. – **140**, N 3-4. – P. 201.
78. Smith W., Forester T.R., Todorov I.T. The DL POLY Classic User Manual. Version 1.9. – UK, STFC Daresbury Laboratory, 2012.
79. Tuller H.L. // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – **55**, N 12. – P. 1393.