

УДК 549.61 : 530; 544.163.2 : 544.228

© **В.В. Радчук**<sup>1</sup>, д-р геол. наук, зав. отделом;  
**А.Е. Гречановский**<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, старш. научн. сотрудник;  
**А.Б. Брик**<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, чл.-корр. НАН Украины, зав. отделом;  
**Б.Г. Шабалин**<sup>3</sup>, д-р геол. наук, зав. отделом

<sup>1</sup>Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины,  
г. Киев

<sup>2</sup>Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семенко НАН Украины,  
г. Киев

<sup>3</sup>Государственное 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 ПЕРВАЯ)**

*Радиационная устойчивость циркона  $ZrSiO_4$  и ксенотима  $YPO_4$  изучена с помощью методов компьютерного моделирования. Методом молекулярной динамики изучено формирование в цирконе поврежденной области после прохождения атома тория с энергией 20 кэВ. Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в кристаллической решетке циркона. Установлено, что наилучшее согласие с экспериментом обеспечивает потенциал межатомного взаимодействия, параметры которого выведены из первых принципов. Также методом молекулярной динамики изучена радиационная устойчивость ксенотима. Описаны критерии выбора параметров межатомных потенциалов для моделирования альфа-распада в минералах. Рассмотрены особенности формирования и отжига изолированных дефектов в структуре ксенотима с помощью метода Мотта-Литтлтона. В рамках приближения сверхячейки изучена зависимость энергии френкелевских пар и вероятности их аннигиляции на протяжении отжига каскада смещения от расстояния между вакансией и междоузлем.*

**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**

Изучение радиационно-стимулированных процессов в минералах имеет большое значение для решения широкого круга как фундаментальных, так и прикладных задач. Фундаментальные задачи связаны с выяснением механизмов формирования радиационных дефектов в минералах, а также факторов, которые определяют радиационную стойкость минералов и горных пород [1, 2]. Прикладные задачи связаны с ретроспективной дозиметрией, с изоляцией радиоактивных отходов (РАО), а также с использованием информации о свойствах радиационных повреждений для восстановления условий образования минералов и их дальнейшей геологической истории [3-7].

Перечисленные выше задачи решаются в первую очередь с помощью экспериментальных исследований радиационных характеристик минералов, путем практического изготовления матриц для изоляции РАО, а также с помощью экспериментального изучения свойств горных пород, которые потенциальны для захоронения отходов атомной энергетики. Вместе с тем, прогресс в этой области знаний зависит не только от экспериментальных исследований, но от развития методов компьютерного моделирования радиационно-стимулированных процессов в минералах [8, 9]. 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 данного исследования 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 этого исследования приведены детальные исследования радиационной устойчивости минералов с островной структурой – циркона  $ZrSiO_4$  и ксенотима  $YPO_4$ . Во второй части исследования будут приведены результаты компьютерного моделирования авторадиационного повреждения в структуре простых и сложных оксидов.

## **2. Общая характеристика проблем, связанных с атомной энергетикой, и методов компьютерного моделирования**

В последние десятилетия в ряде стран наметилась тенденция увеличения использования электроэнергии, вырабатываемой на АЭС. Так, по данным МАГАТЭ за 2009 год доля электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, составляет 75 % во Франции, 49 % в Украине, 20 % в США, 18 % в РФ. С другой стороны, современное состояние и перспективы развития атомной энергетики связаны со способностью эффективного и безопасного обращения с ядерными отходами. Развитие атомной энергетики порождает ряд проблем, которые касаются изоляции долговсуществующих РАО в глубокие (более сотни метров от поверхности) геологические хранилища. Одной из главных проблем в этом смысле является выбор радиаци-

онно устойчивых матриц, которые при контакте с долгосуществующими высокоактивными отходами (ВАО) на протяжении длительного времени не будут изменять свои изоляционные свойства под воздействием радиогенных и химических факторов. В настоящее время в качестве матриц для изоляции ВАО, получаемых при переработке отработанного ядерного топлива, используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Однако ВАО могут храниться в таких матрицах не более 30-40 лет.

Поэтому ведётся поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками. Было установлено, что для долговременной изоляции ВАО кристаллические матрицы и керамика на их основе подходят значительно лучше. К настоящему времени разработан целый ряд керамических материалов для изоляции ВАО, включая оружейный плутоний. Активно исследуются материалы на основе перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , цирконолита  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , бадделеита  $\text{ZrO}_2$ , циркона  $\text{ZrSiO}_4$ , сфена  $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ , титанатных и цирконатных пирохлоров  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , монацита  $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ , ксенотима  $\text{YPO}_4$ , апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  и других сложных оксидов [10-15].

Радиационное повреждение, возникающее в результате распада радионуклидов, накапливается в матрицах 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:

1. Моделирование  $\alpha$ -распада актинидов с большим временем полураспада может быть осуществлено введением в матрицу актинидов с малым временем полураспада, таких как  $^{238}\text{Pu}$  (период полураспада 87,7 лет) и  $^{244}\text{Cm}$  (период полураспада 18,1 лет). 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 актинидов [16]. 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.

2. Облучение материалов заряженными частицами с использованием электронов [17], протонов,  $\alpha$ -частиц [18-20] и тяжёлых ионов может быть использовано для 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.

Интерпретация результатов таких экспериментов может значительно усложняться вследствие того, что площадь 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. Имплантация ионов может также изменить свойства мишени в результате изменений химического состава.

3. Гамма-облучение от источников  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$  используется для моделирования излучения в стеклах  $\alpha$ -частиц и  $\alpha$ -лучей [21-23].

В случае керамики этот метод используется редко из-за слабого воздействия ионизационных процессов на радиационное повреждение многих оксидов. С другой стороны, некото-

рые фазы керамических матриц для иммобилизации продуктов деления могут быть подвержены радиационному повреждению под воздействием  $\gamma$ -лучей.

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 актинидами даёт  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  сна/с, а облучение пучком тяжелых ионов –  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  сна/с. Вместе с тем, в природе на протяжении миллионов лет существуют минералы, содержащие  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и продукты их радиоактивного распада. Концентрации актинидов могут достигать 30 мас. %  $\text{UO}_2$  в пироклорах, которые, в зависимости от возраста образца, могут накапливать дозы до  $10^{19}$   $\alpha$ -распадов/г и выше. Другие минералы, такие как цирконы, содержат микроколичества урана (до 5000 ppm), однако для времён порядка  $10^9$  лет накопленные дозы могут также достигать  $10^{19}$   $\alpha$ -распадов/г [24].

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

Свойства целого ряда метамиктных минералов были подробно изучены в литературе [25-27]. Минералы, изоструктурные с кристаллическими фазами керамических матриц, могут рассматриваться как природный аналог керамических матриц при изучении эффектов радиационного повреждения [28, 29]. При этом использование минералов имеет серьёзное преимущество по сравнению с другими методами исследования радиационного повреждения материалов – скорость облучения в них меньше  $10^{-17}$  сна/с, а время излучения может достигать сотен миллионов лет и более.

Однако непонятным является то, почему одни минералы, в структуре которых уран или торий являются основными элементами, могут быть радиационно устойчивыми, в то время как другие, в которых эти элементы являются примесными, могут быть метамиктными. Понимание физической сути метамиктизации U-, Th- минералов даст возможность предложить методы прогнозирования радиационной устойчивости матриц для иммобилизации ВАО и их последующей изоляции.

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.

Ниже описана методика моделирования методом молекулярной динамики, возможности и преимущества данного метода, а также детально описаны особенности моделирования с применением программного комплекса DL\_POLY. Компьютерная молекулярная динамика (МД) является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [30]. Метод МД моделирования позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе и в минералах), позволяет

получить информацию о процессах, происходящих на атомно-молекулярном уровне и во времени порядка нескольких десятков пикосекунд.

Выполнение компьютерных моделирований проводят с целью понимания свойств ансамбля молекул с точки зрения их структуры и микроскопических взаимодействий между ними. Хотя эти вычисления являются вспомогательными по отношению к обычным экспериментам, они обеспечивают 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.

Метод МД состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве исходных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы 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

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6}, \quad (2.1)$$

где  $r$  – расстояние между двумя атомами (Å),  $A$  – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (эВ),  $\rho$  – параметр жесткости (Å),  $C$  – силовой параметр Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ·Å<sup>6</sup>);

б) потенциал Морзе

$$V(r) = D \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \quad (2.2)$$

где  $D$  – энергия диссоциации связи между атомами (эВ),  $\alpha$  – параметр мягкости (Å<sup>-1</sup>),  $r_0$  – стандартная длина связи между атомами (Å).

В структуре минерала 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 моделирования  $T_{\text{мод}}$  (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 Å) используется потенциал  $ZBL$ , который вводится для учета сильного межъядерного отталкивания [31]. Временной шаг моделирования, как правило, составляет 0,5-1,0 фс в зависимости от типа атомов минерала, от его структуры

и от 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.

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, была выбрана энергия 20 кэВ. Ограниченные вычислительные возможности не позволили рассматривать больший фрагмент структуры. Однако, использование невысоких энергий первично выбитого атома относительно энергии атома отдачи оправдано тем, что начиная с энергии 5-10 кэВ количество френкелевских пар (ФП), которые образуются в цирконе, растет линейно с энергией первично выбитого атома [32].

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 [32]. 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 программ в качестве программы по МД моделированию был выбран программный комплекс DL\_POLY [33], разработанный для моделирования фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

Для проведения расчетов с помощью программного комплекса DL\_POLY исходные данные задаются в виде 4-х файлов (CONFIG, CONTROL, FIELD, TABLE). В файле CONFIG задается тип граничных условий (периодические, непериодические), размер фрагмента моделирования, обозначение и нумерация атомов системы, их координаты (а также при необходимости скорости и силы). В файле CONTROL задаются параметры, необходимые для численного интегрирования уравнений движения: температура, давление, тип ансамбля ( $NVE$ ,  $NPT$  и др.), временной шаг моделирования, энергия и направление движения атома отдачи, количество шагов, время работы. В файле FIELD задаются массы и эффективные заряды всех типов атомов, а также тип и параметры потенциалов межатомного взаимодействия. Файл TABLE используется, если межатомные потенциалы необходимо задавать в табулированной форме.

На протяжении времени  $t = 0-1$  пс скорость некоторых атомов может достигать достаточно больших значений (вплоть до  $10^3$  Å/пс и выше). Поэтому для регулирования значения временного шага моделирования используется алгоритм «переменного временного шага». В

конце каждого шага проводится вычисление максимального расстояния, которое проходят атомы. Если достигается максимальное расстояние ( $D_{\max}$ ), то значение временного шага делится пополам и шаг повторяется. Если наибольшее смещение меньше минимального расстояния ( $D_{\min}$ ), то значение временного шага увеличивается в два раза и шаг повторяется. Рекомендуемые значения составляют  $D_{\min} = 0,02 \text{ \AA}$  и  $D_{\max} = 0,06 \text{ \AA}$ .

Еще одной особенностью авторадационных процессов в минералах является то, что энергия атома отдачи рассеивается в объеме, значительно превышающим рассматриваемый фрагмент минерала. Поэтому для учета отвода тепла из этой области на границах фрагмента размером  $7 \text{ \AA}$  поддерживается температура  $T_{\text{мод}}$ .

Таким образом, в данном разделе описана методика моделирования методом молекулярной динамики, потенциалы межатомного взаимодействия и особенности моделирования с применением программного комплекса DL\_POLY.

На основании приведенной выше информации можно сделать вывод, 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 может дать важную информацию, которая касается формирования каскадов смещенных атомов и процессов релаксации в поврежденной структуре.

### **3. Модели аморфизации структуры циркона**

В данном разделе описаны различные модели накопления дефектов в структуре циркона под действием авторадации. На основе этих моделей построены зависимости степени аморфизации в цирконе от дозы авторадации. Полученные результаты сравнены с экспериментальными данными.

Циркон является одним из минералов, который активно используется для изучения метамиктности методом компьютерного моделирования. Радиационное повреждение, возникающее в цирконе, как и других 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 [34].

Высокая локальная концентрация дефектов, необходимая для аморфизации, может быть достигнута как в каскаде смещений, возникающим при движении ядра отдачи, так и при перекрывании нескольких каскадов смещений, при котором локальная концентрация дефектов возрастает.

Ранее было разработано ряд моделей для описания процессов аморфизации в полупроводниках, облученных потоком ионов [35-38]. Эти модели можно использовать при анализе процессов аморфизации минералов, происходящих в результате процессов авторадации.

Общее увеличение объёма циркона при аморфизации дается выражением:

$$\Delta V_M / V_0 = f_c \Delta V_{uc} / V_0 + f_a \Delta V_a / V_0, \quad (3.1)$$

где  $f_c$  – массовая доля кристаллической фазы,  $f_a$  – массовая доля аморфной фазы,  $\Delta V_{uc}/V_0$  – среднее изменение объёма элементарной ячейки,  $\Delta V_a/V_0$  – изменение объёма, связанное с аморфной фазой.

Изменение объёма, связанное с аморфизацией, является постоянной величиной. В случае циркона, допированного плутонием, эта величина составляет 16,6 %. На рис. 3.1 приведены вклады в общее увеличение объёма циркона от кристаллической и аморфной фаз.

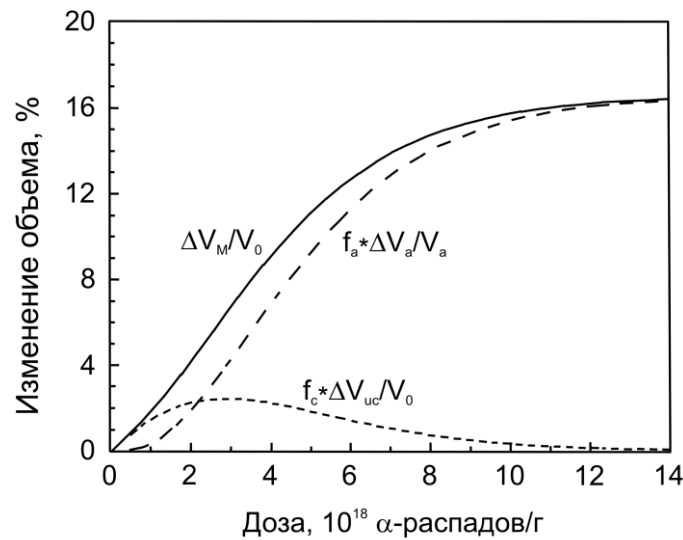


Рис. 3.1 — Зависимость изменения объёма в цирконе, допированном Рu, от дозы авторадиации [39]

Теперь рассмотрим аморфизацию в цирконе в отсутствие отжига дефектов в аморфной фазе. В соответствии с моделью «прямой аморфизации» любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области [35-38].

Уменьшение кристаллической фазы при каждом α-распаде можно описать уравнением

$$\frac{dm}{dN} = -\frac{m}{m_0} B_a, \quad (3.2)$$

где  $m$  – масса кристаллической фазы,  $m_0$  – масса образца,  $B_a$  – масса образца, переходящего в аморфное состояние при одном альфа-распаде.

В результате получаем:

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{m}{m_0} = \exp\left(-\frac{N}{m_0} B_a\right) = \exp(-B_a D) \\ f_a &= 1 - \exp(-B_a D) \end{aligned} \quad (3.3)$$



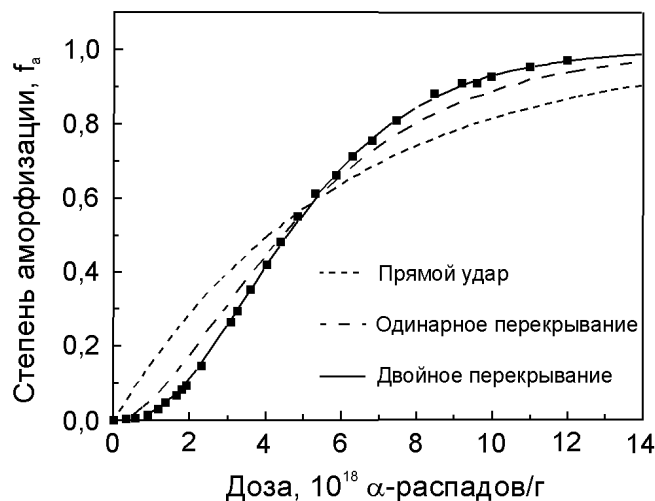
Однако многие экспериментальные данные [39] плохо согласуются с зависимостью (3.3). Поэтому была разработана модель “одинарного перекрытия”

$$f_a = 1 - [(1 + B_a D) \exp(-B_a D)] \quad (3.4)$$

и модель “двойного перекрытия”

$$f_a = 1 - [(1 + B_a D + B_a^2 D^2 / 2) \exp(-B_a D)]. \quad (3.5)$$

Ряд экспериментальных данных лучше всего описывается зависимостью (3.5), что проиллюстрировано на рис. 3.2. Физически модель “двойного перекрытия” основана на предположении, что определенная концентрация локальных дефектов, которая соответствует перекрытию трех каскадов смещений, необходима для достижения аморфизации.



*Рис. 3.2 — Зависимость степени аморфизации в цирконе, допированном Рн, от дозы авторадиации [39]*

Таким образом, в соответствии с моделью «прямой аморфизации» любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Однако эта модель согласуется не со всеми экспериментальными данными. Поэтому в ряде случаев используют модель “одинарного перекрытия” (перекрытие двух каскадов) и модель “двойного перекрытия” (перекрытие трех каскадов).

### **3.1 Исследование перекрытия нескольких каскадов смещений в структуре циркона методом молекулярной динамики**

В данном разделе с использованием метода молекулярной динамики изучено радиационное повреждение структуры циркона при перекрытии нескольких каскадов смещений.

Рассмотрено образование в поврежденной структуре нанопор и наноканалов, присутствие которых может значительно увеличить вынос радионуклидов.

Как было указано выше, для достижения аморфизации необходимо перекрывание 2-3 каскадов смещений. Для теоретического изучения процессов, происходящих в структуре циркона при перекрывании нескольких последовательных каскадов смещений, было проведено МД моделирование.

При моделировании были использованы межатомные потенциалы [40]. Взаимодействия Zr-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si-O в виде потенциала Морзе (табл. 3.1). Взаимодействие O-O характеризуется наличием диполь-дипольного взаимодействия ( $C = 100 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^6$ ).

Результаты показывают (табл. 3.2), что эти межатомные потенциалы хорошо воспроизводят структурные параметры и термодинамику, и неплохо – упругие свойства.

**Таблица 3.1 — Межатомные потенциалы, использованные при моделировании циркона**

Заряды на атомах: $q(\text{Zr})=3,428 e_0$ , $q(\text{Si})=1,356 e_0$ , $q(\text{O})=-1,196 e_0$					
Потенциал Букингема	Связь	$A$ , эВ	$\rho$ , Å	$C$ , эВ·Å <sup>6</sup>	$R_{\text{max}}$ , Å
	Zr-O	1477,0	0,317	0	8,0
	O-O	9245,0	0,2617	100,0	8,0
Потенциал Морзе	Связь	$D$ , эВ	$\sigma$ , Å <sup>-1</sup>	$r_0$ , Å	$R_{\text{max}}$ , Å
	Si-O	1,252	2,83	1,627	8,0

**Таблица 3.2 — Сравнение экспериментальных и расчетных данных для межатомных потенциалов**

	Эксперимент	«Zircon 2»	$\Delta$ , %
$a$ , Å	6,607	6,641	0,51
$c$ , Å	5,982	5,900	-1,37
$d(\text{Si-O})$ , Å	1,620	1,578	-2,59
$d(\text{Zr-O}_1)$ , Å	2,130	2,148	0,81
$d(\text{Zr-O}_2)$ , Å	2,269	2,312	1,91
$C_{11}$ , ГПа	424,0	434,4	2,5
$C_{33}$ , ГПа	490,0	519,0	5,9
$C_{44}$ , ГПа	114,0	106,6	-6,5
$C_{66}$ , ГПа	49,0	31,5	-35,7
$C_{12}$ , ГПа	70,0	48,0	-31,4
$C_{13}$ , ГПа	149,0	146,9	-1,4
$K$ , ГПа	223,9	226,1	1,0
$G$ , ГПа	66,6	99,4	49,3
$S_{300}$ , Дж/(К·моль)	84,6	75,7	-10,6
$C_{300}$ , Дж/(К·моль)	98,6	93,9	-5,0

Фрагмент структуры, содержащий 1989792 атомов (размеры фрагмента 28 нм×28 нм×29 нм), был приведен в состояние равновесия при температуре 300 К на протя-

жении 10 пс, используя ансамбль *NPT* (количество атомов в фрагменте структуры, давление на его стенки и температура остаются постоянными).

После выполнения этой процедуры одному атому тория (аналогу атома отдачи) была сообщена скорость, соответствующая энергии в диапазоне от 10 до 40 кэВ. Компьютерные моделирования были выполнены с использованием микроканонического ансамбля *NVE* (количество атомов в структуре, объем структуры и энергия остаются постоянными).

Результаты моделирования показывают, что количество френкелевских пар, возникающих в результате формирования каскада смещенных атомов, растет линейно с энергией атома тория (рис. 3.3). Можно отметить, что количество френкелевских пар атомов кислорода, деленных на четыре  $N(O)/4$ , значительно меньше величин  $N(Si)$  и  $N(Zr)$ . Это означает, что релаксация подрешетки атомов кислорода происходит значительно быстрее, чем атомов кремния и циркония.

Для моделирования радиационного повреждения структуры циркона при перекрывании нескольких каскадов смещений было проведено МД моделирование четырех последовательных каскадов смещений. При моделировании этих каскадов начальные скорости первично выбитых атомов (ПВА) направлены в сторону центра фрагмента структуры.

Степень перекрывания каскадов можно оценить расстоянием между осями этих каскадов  $d$ . Результаты моделирования показывают, что для второго и третьего каскадов, для которых  $d = 10 \text{ \AA}$ , разница в количестве френкелевских пар незначительна (рис. 3.4). В случае же четвертого каскада, для которого  $d = 5 \text{ \AA}$ , количество френкелевских пар увеличивается в 2-2,5 раза в зависимости от типа атомов.

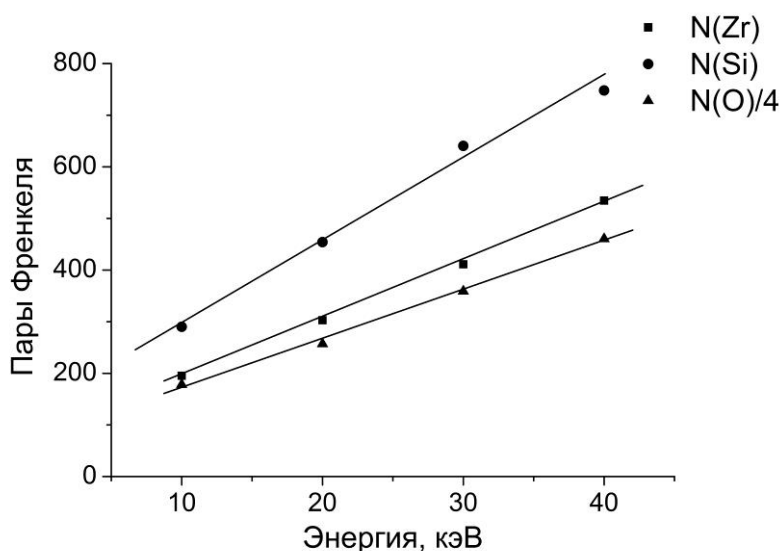
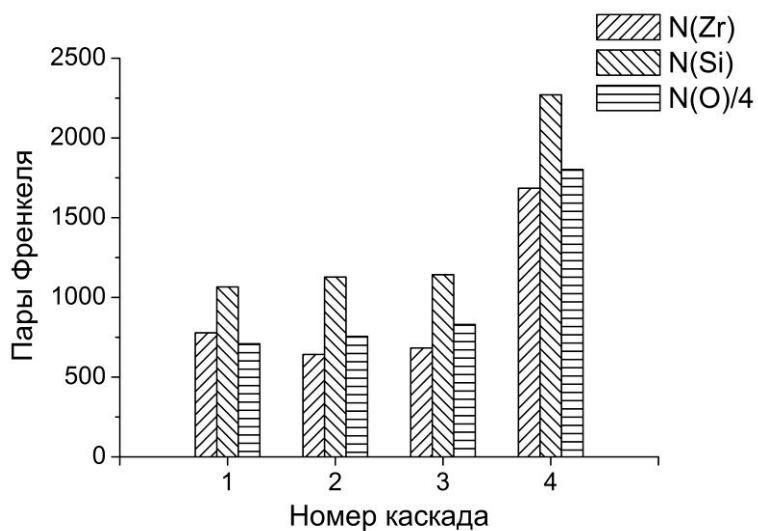
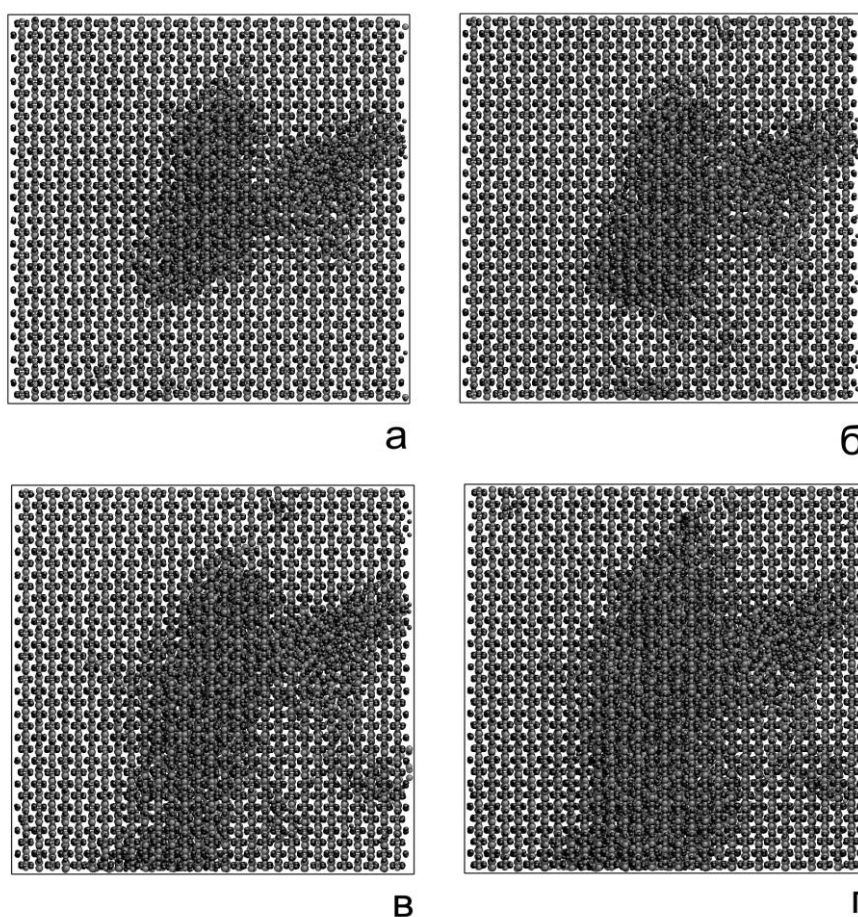


Рис. 3.3 — Зависимость количества френкелевских пар от энергии атома отдачи

На рис. 3.5 изображены размеры поврежденной области после прохождения первого, второго, третьего и четвертого каскадов смещений. Можно отметить, что после прохождения четвертого каскада смещений размеры поврежденной области значительно увеличиваются.

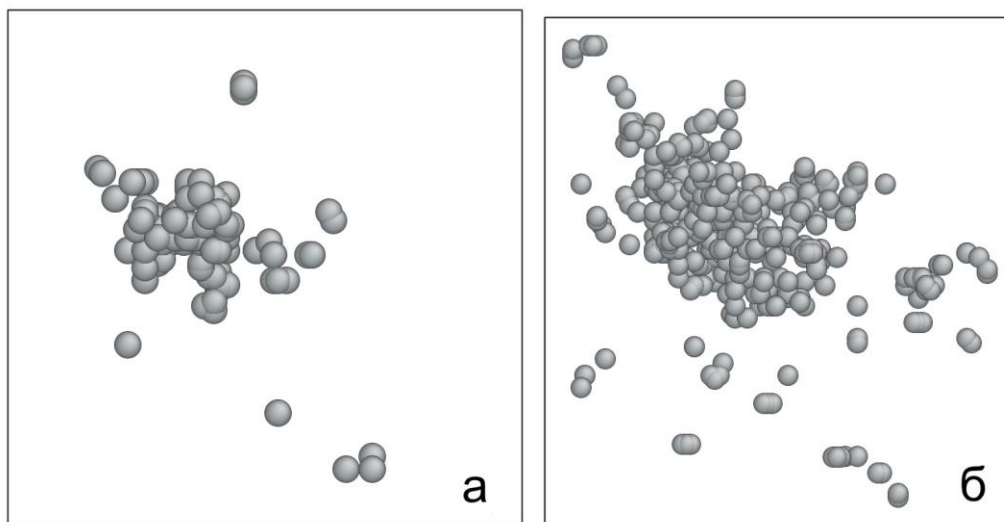


*Рис. 3.4 — Зависимость количества френкелевских пар от количества перекрывающихся каскадов смещений*



*Рис. 3.5 — Формирование поврежденной области в цирконе после прохождения первого (а), второго (б), третьего (в) и четвертого (г) каскадов смещений. Рисунок находится в плоскости (101). Размеры фрагмента структуры составляют  $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ .*

Также было рассмотрено распределение пустот в структуре циркона после прохождения единичного (рис. 3.6, а) и четырех последовательных каскадов смещений (рис. 3.6, б). Полученные результаты указывают на то, что в области перекрытия каскадов смещений образуется несколько пустот с характерными размерами 1-2 нм. При увеличении количества каскадов смещений, перекрывающихся между собой (рис. 3.6, б), между ними образуются наноканалы, которые характеризуются низкой плотностью.



*Рис. 3.6 — Распределение пустот в структуре циркона (пустоты показаны в виде шариков) после прохождения единичного (а) и четырех последовательных каскадов смещений (б). Плоскость рисунка перпендикулярна [001]*

Для оценки коэффициентов самодиффузии в таких наноканалах было проведено МД моделирование наиболее поврежденного фрагмента циркона размерами 4 нм×4 нм×4 нм (5394 атомов) при температурах 1 500 К, 1 750 К, 1 900 К и 2 000 К [41]. Вычисление среднеквадратичных смещений атомов от времени  $\langle \Delta r_{at}(t)^2 \rangle$  в интервале от 5 пс до 25 пс даёт возможность определить их коэффициенты самодиффузии  $D_{at} = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta r_{at}(t)^2 \rangle$  [42]. Для атомов кислорода была построена зависимость натурального логарифма самодиффузии от обратной температуры (рис. 3.7).

Результаты моделирований указывают на то, что коэффициенты самодиффузии хорошо описываются уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (3.6)$$

с предэкспоненциальным множителем  $D_0 = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и энергией активации  $E = 0,71 \pm 0,05 \text{ эВ}$ . Экстраполяция выражения (3.6) для температуры 300 К даёт значение

$D(300\text{ K}) = 9,9 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такие коэффициенты диффузии значительно ускоряют вынос радиогенного свинца из метамиктного циркона на протяжении геологического времени.

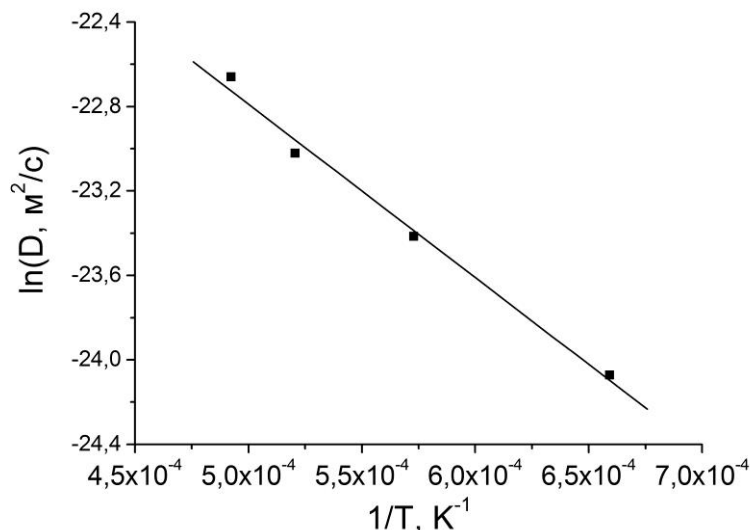


Рис. 3.7 — Зависимость натурального логарифма самодиффузии от обратной температуры

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в области перекрывания КСА образуются несколько пустот с характерными размерами 1-2 нм. При увеличении количества перекрывающихся КСА, между ними образуются наноканалы с пониженной плотностью. Результаты компьютерных моделирований показывают, что в этих наноканалах коэффициенты диффузии атомов при температуре 300 К могут достигать  $10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такие коэффициенты содействуют выносу радиогенного свинца из метамиктного циркона на протяжении геологического времени.

#### **4. Компьютерное моделирование авторадационного повреждения в структуре ксенотима $\text{YPO}_4$**

В данном разделе методами компьютерного моделирования изучена радиационная устойчивость ксенотима  $\text{YPO}_4$ . Описаны критерии выбора параметров межатомных потенциалов для моделирования  $\alpha$ -распада в минералах. Методом молекулярной динамики изучено формирование в ксенотиме каскада смещенных атомов после прохождения первично выбитого атома тория с энергией 20 кэВ. Рассмотрены особенности формирования и отжига изолированных дефектов в структуре ксенотима с помощью метода Мотта-Литтлтона. В рамках приближения сверхячейки изучена зависимость энергии френкелевских пар и вероятности их аннигиляции на протяжении отжига каскада смещения от расстояния между вакансией и междоузлием.

Как указывалось ранее, многие авторы рассматривают циркон как матрицу для изоляции ВАО от переработки отработанного ядерного топлива и оружейного плутония. Однако на протяжении геологического времени  $\alpha$ -распад атомов урана и тория приводит к повре-

ждению структуры циркона и к его переходу из кристаллического состояния в рентгено-аморфное (метамиктное) состояние.

С другой стороны, в природе существует минерал ксенотим  $YPO_4$ , ортофосфат со структурой циркона, и синтезированы его искусственные аналоги (фосфаты тяжелых редкоземельных элементов). Ксенотим, в отличие от циркона, крайне редко встречается в метамиктном состоянии, несмотря на значительное количество присутствующих в его составе тория и урана [43]. Кроме того, рядом исследований показано, что критическая температура аморфизации  $T_c$  (температура, выше которой материал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц) составляет 512 К для ксенотима [43] и  $T_c \approx 1000$  К для циркона [44].

На протяжении последних десятилетий был выполнен ряд компьютерных моделирований для структуры циркона [32, 40, 45-47]. Однако в современной литературе, как в отечественной, так и в зарубежной, нет подобных исследований для структуры ксенотима. Поэтому, для изучения механизмов формирования каскада смещений в структуре ксенотима под действием ядра отдачи были проведены МД моделирования [48].

#### 4.1 Методика моделирования и межатомные потенциалы взаимодействия

Для воспроизведения свойств ксенотима были использованы два набора межатомных потенциалов. Параметры первого набора «Xenotime 1» были взяты из работы [49] и оптимизированы с помощью программы GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов и постоянных упругости (табл. 4.1). Структурные параметры для ксенотима взяты из [50], постоянные упругости – из [51], а теплоемкость и энтропия – из [52].

Полученные результаты показывают, что этот набор межатомных потенциалов хорошо воспроизводит структурные параметры и упругие свойства, но очень плохо – термодинамические характеристики (табл. 4.2).

*Таблица 4.1 — Параметры наборов межатомных потенциалов, использованных при моделировании ксенотима*

Набор «Xenotime 1». Заряды на атомах: Y=2,3 $e_0$ , P=2,7 $e_0$ , O=-1,25 $e_0$ .					
Потенциал Букингема	Связь	A, eV	$\rho$ , Å	C, eV·Å <sup>6</sup>	$R_{max}$ , Å
		Y-O	6532,426243	0,240173	0
	O-O	1033,456662	0,344104	0	8,0
Потенциал Морзе	Связь	D, eV	$\sigma$ , Å <sup>-2</sup>	$r_0$ , Å	$R_{max}$ , Å
	P-O	3,47	2,41153	1,6	8,0
Набор «Xenotime 2». Заряды на атомах: Y=1,4 $e_0$ , P=3,4 $e_0$ , O=-1,2 $e_0$ .					
Потенциал Букингема	Связь	A, eV	$\rho$ , Å	C, eV·Å <sup>6</sup>	$R_{max}$ , Å
	Y-O	11716,21876	0,253502	260,217	8,0
	O-O	1388,77	0,36232	175,0	8,0
	P-O	9034,208	0,19264	19,88	8,0

Таблица 4.2 — Сравнение экспериментальных и расчетных данных для двух наборов параметров межатомных потенциалов

	Эксперимент	«Xenotime 1»	$\Delta$ , %	«Xenotime 2»	$\Delta$ , %
$a$ , Å	6,895	6,767	-1,85	6,800	-1,37
$c$ , Å	6,028	6,251	3,71	6,207	2,98
P-O, Å	1,5334	1,4898	-2,84	1,5021	-2,04
Y-O <sub>1</sub> , Å	2,2581	2,3032	2,00	2,2972	1,73
Y-O <sub>2</sub> , Å	2,5004	2,4969	-0,14	2,4961	-0,17
$C_{11}$ , ГПа	220	243,73	10,79	292,27	32,85
$C_{33}$ , ГПа	332	302,93	-8,76	281,15	-15,32
$C_{44}$ , ГПа	64,6	72,82	12,73	67,21	4,05
$C_{66}$ , ГПа	17,3	37,41	116,26	31,89	84,35
$C_{12}$ , ГПа	55	43,52	-20,87	48,97	-10,96
$C_{13}$ , ГПа	86	103,24	20,05	91,14	5,98
$S$ , Дж/(К·моль)	93,86	43,76	-53,38	88,66	-5,54
$C_v$ , Дж/(К·моль)	99,27	44,33	-55,34	92,68	-6,64

Был проведен поиск набора межатомных потенциалов, который лучше воспроизводит бы термодинамические характеристики ксенотима. Ввиду небольшого количества таких наборов для структур фосфатов был взят набор межатомных потенциалов, разработанный для алюмофосфатов [53]. Оптимизированные параметры приведены в табл. 4.2, где указаны также эффективные заряды атомов, определяющие дальнедействующее кулоновское взаимодействие.

Результаты показывают, что набор межатомных потенциалов «Xenotime 2» хорошо воспроизводит структурные параметры и термодинамику и несколько хуже – упругие свойства (табл. 4.2).

В качестве ядра отдачи для нанофрагмента ксенотима (с размерами 210×210×220 Å), который содержит около 800000 атомов, использовался первично выбитый атом тория с энергией 20 кэВ. На малых межатомных расстояниях (меньше 1 Å) использовался потенциал ZBL, который вводится для учета сильного межъядерного отталкивания [31]. На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры ксенотима был приведен в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре 300 К с использованием ансамбля NPT (количество атомов в фрагменте структуры, давление на его стенки и температура остаются постоянными). Основной этап моделирования выполнен с использованием микроканонического ансамбля NVE (количество атомов во фрагменте структуры, объем структуры и энергия остаются постоянными). Все МД моделирования были выполнены с использованием пакета программ DL\_POLY, разработанного для моделирования методом молекулярной динамики фрагментов структур макромолекул, полимеров, ионных систем и минералов [33].

#### 4.2 Результаты моделирования в структуре ксенотима и их обсуждение

Движение первично выбитого атома приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы. Этот этап можно назвать «баллистическим» этапом.



Для возникновения устойчивой пары дефектов (на протяжении десятков пикосекунд) атому необходимо передать определенную минимальную энергию  $E_d$ , в зависимости от его массы и направления движения. Был проведен ряд МД моделирований структуры ксенотима, на протяжении которых атом кислорода смещался в определенном направлении. Энергия  $E_d$  определялась как минимальная начальная кинетическая энергия атома кислорода, достаточная для возникновения устойчивой пары дефектов (табл. 4.3). По-видимому, смещение атомов кислорода будет происходить в направлениях с наименьшими значениями  $E_d$ . Поэтому для оценки этой величины было проведено усреднение по пяти наименьшим значениям и  $E_d = 42$  эВ.

*Таблица 4.3 — Энергия  $E_d$  для атомов кислорода*

Направление	$E_d$ , эВ	Направление	$E_d$ , эВ
[010]	28	[111]	111
[014]	41	[233]	116
[011]	52	[001]	122
[133]	45	[553]	143
[110]	44	[441]	131

С другой стороны, энергия, необходимая для возникновения неустойчивой пары дефектов (время жизни  $\tau < 1$  пс) значительно меньше  $E_d$ . Так, время жизни пары дефектов, которая возникает при движении атома кислорода с начальной кинетической энергией 5 эВ, 10 эВ и 20 эВ в направлении [010] составляет соответственно 0,03 пс, 0,06 пс и 0,13 пс.

Для сравнения двух потенциалов («Xenotime 1» и «Xenotime 2») была построена зависимость общего количества френкелевских пар (френкелевские пары атомов кислорода, фосфора и иттрия) в структуре ксенотима от времени (рис. 4.1). Также на этом рисунке приведена зависимость количества атомов с энергией более 10 эВ и 20 эВ.

Результаты показывают, что баллистический этап достигает своего пика при  $t \approx 0,08-0,1$  пс (рис. 4.1). После этого времени количество атомов с энергией более 10 эВ резко уменьшается. Поэтому атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров  $PO_4$  в структуре ксенотима, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами. Подтверждением этому является тот факт, что количество смещенных атомов кислорода приблизительно в 4 раза больше количества смещенных атомов фосфора (рис. 4.2).

На этом этапе («тепловой этап») количество смещенных тетраэдров определяется термодинамическими характеристиками. Наборы межатомных потенциалов, которые характеризуются заниженными значениями энтропии и теплоемкости, также характеризуются заниженными значениями теплопроводности. В этом случае отвод тепла из каскада смещений меньше, и максимальное количество смещенных атомов – больше. Поэтому в случае потенциала «Xenotime 1» количество смещенных атомов достигает огромной величины  $N_{max} = 54000$  (рис. 4.1), что приводит к завышенному количеству смещенных атомов в конце моде-

лирования. В отличие от этого, потенциал «Xenotime 2» приводит к разумному согласию между этими величинами.

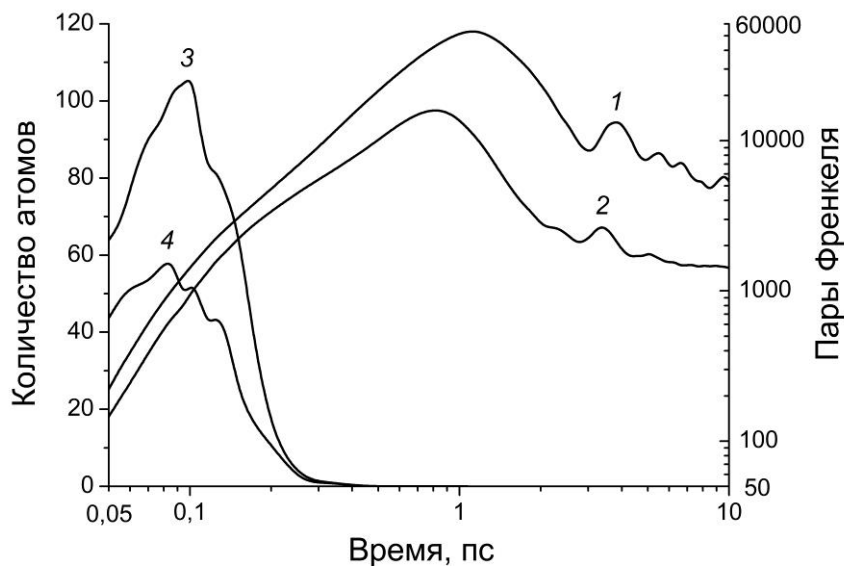


Рис. 4.1 — Общее количество френкелевских пар для первого (кривая 1) и второго (кривая 2) наборов параметров потенциалов и кол-во атомов с энергией более 10 эВ (кривая 3) и 20 эВ (кривая 4)

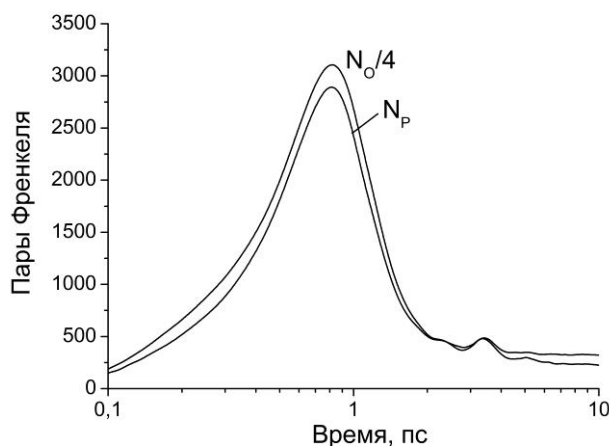
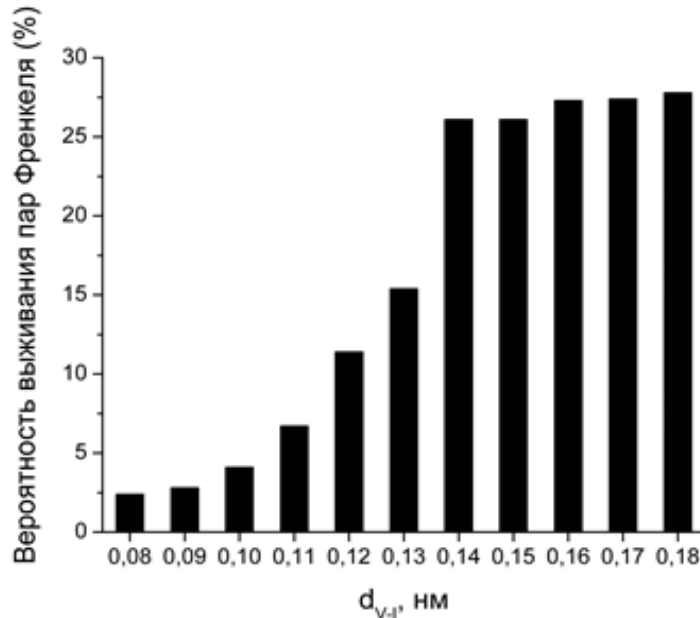


Рис. 4.2 — Количество френкелевских пар атомов  $P$  ( $N_P$ ) и четверть междуузельных атомов  $O$  ( $N_O/4$ ) для потенциала «Xenotime 2»

После формирования каскада смещений ( $t = 0,82$  пс) начинается «восстановление» структуры – часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. Вероятность «выживания» френкелевских пар (величина, обратная вероятности их рекомбинации) зависит от смещения атома – с увеличением расстоя-

ния между вакансией и смещенным атомом ( $d_{V-I}$ ) вероятность отжига дефекта понижается (рис. 4.3).

Для дальнейшего изучения френкелевских пар в структуре ксенотима была рассчитана энергия их образования методом Мотта-Литтлтона [54] для изолированных дефектов и методом сверхячеек [55] – для их ассоциатов.



*Рис. 4.3 — Зависимость относительного количества френкелевских пар атомов кислорода, остающихся в структуре в конце моделирования, от расстояния между вакансией и смещенным атомом*

В рамках разработанной Моттом и Литтлтоном модели «вложенных сфер» (рис. 4.4) точечный дефект кристаллической структуры  $D$  и область дефекта  $I$  участвуют в процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия в пределах данной области. Никаких требований на электронейтральность области  $I$  не накладывается, что позволяет рассчитывать локально-заряженные области. Внешняя область  $II$ , где влияние смещений вокруг дефекта ничтожно, рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум с поляризацией [54]:

$$P = \frac{Q_D}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (4.1)$$

где  $Q_D$  – заряд дефекта,  $r$  – расстояние между дефектом и данной точкой, и  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Промежуточная область  $II$  играет роль экранирующего слоя эффективного заряда области дефекта в том случае, если он не равен нулю. Таким образом, сама кристаллическая матрица остается электронейтральной.

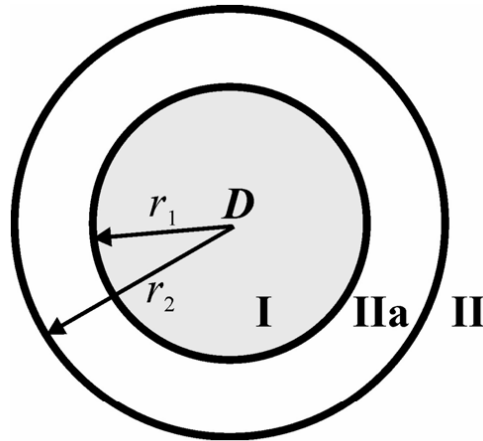


Рис. 4.4 — Модель Мотта-Литтлтона для расчета энергии точечных дефектов в кристалле

Энергия, связанная с поляризацией, в случае кубического кристалла составляет [54]:

$$E_{II} = -\frac{Q_D^2 V_m}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ki} \frac{M_k}{r_{ki}^4}, \quad (4.2)$$

где  $V_m$  – молярный объем,  $r_{ki}$  – расстояние от дефекта до  $i$ -го атома, который относится к  $k$ -ой подрешетке,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $M_k$  – параметр Мотта-Литтлтона для  $k$ -ой подрешетки:

$$M_k = \frac{\alpha_k}{\sum_j \alpha_j} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (4.3)$$

где  $\alpha_k$  – поляризуемость  $k$ -ой подрешетки.

Из соотношений (4.2) и (4.3) видно, что вклад области II увеличивается при уменьшении диэлектрической проницаемости среды и увеличении заряда дефекта.

Отметим, что исходные формулы (4.1)-(4.3) относятся к кубическим матрицам. Однако, в более поздней работе [56] в модель были внесены поправки на некубическую структуру кристаллического континуума. Эти поправки учтены в последней версии пакета GULP [57].

Недавно появились экспериментальные данные по измерениям констант диэлектрической проницаемости для ксенотима  $\text{YPO}_4$  ( $\epsilon = 8,0$ ) [58]. Соответствующие значения для набора межатомных потенциалов «Xenotime 2» составляют  $\epsilon_{\parallel} = 3,03$ ,  $\epsilon_{\perp} = 2,6$ . Видно, что расхождение теории и эксперимента достаточно велико, что не позволяет рассчитывать на большую точность в вычислениях вклада области II в энергетику дефектов.

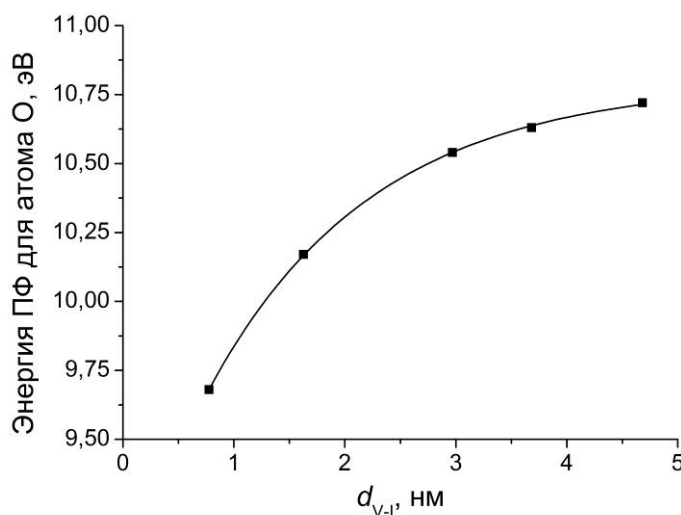
В методе сверхъячейки атом смещается из своего положения в междоузлие таким образом, чтобы расстояние между вакансией и междоузлием составляло приблизительно половину диагонали ячейки. С использованием данного метода можно проследить, как меняется энергия френкелевских пар в зависимости от расстояния между вакансией и междоузлием.

Методом Мотта-Литтлтона (МЛ) были рассчитаны энергии френкелевских пар  $E_{ФП}=E_V+E_I$ , где  $E_V$  и  $E_I$  – энергии образования соответственно вакансии и междоузлия. В данном случае расстояние между катионной вакансией  $V$  и интерстицией  $I$   $d_{V-I} = \infty$ , что приводит к завышенному значению энергии френкелевских пар. Были проведены вычисления  $E_{ФП}$  в сверхячейках  $2 \times 2 \times 2$ ,  $3 \times 3 \times 3$ ,  $5 \times 5 \times 5$ ,  $7 \times 7 \times 7$  и  $9 \times 9 \times 9$  (табл. 4.4). Один из атомов сверхячейки смещался в междоузлие так, чтобы величина  $d_{V-I}$  была приблизительно равна половине диагонали сверхячейки. Все вычисления были выполнены с использованием программного комплекса GULP [57].

**Таблица 4.4 — Энергия френкелевских пар, рассчитанная по методу Мотта-Литтлтона и методу сверхячейки**

Атомы	Энергия френкелевских пар, эВ						$E_{ФП,\infty}$
	Метод МЛ	Сверхячейка					
		2x2x2	3x3x3	5x5x5	7x7x7	9x9x9	
Y	10,28	8,34	9,03	9,39	9,52	9,61	9,53
P	42,27	22,21	36,77	39,42	40,41	40,90	40,25
O	11,61	9,68	10,17	10,54	10,63	10,72	10,79

Результаты расчетов энергий френкелевских пар (ФП) для атомов Y, P и O представлены на рис. 4.5 и рис. 4.6.



**Рис. 4.5 — Зависимость энергии образования пар Френкеля для атомов кислорода от расстояния между вакансией и междоузлем**

Зависимость энергии ФП для атомов кислорода от расстояния  $d_{V-I}$  хорошо описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 4.5):

$$E_{ФП}(d_{V-I}) = E_{ФП,\infty} - A_0 \cdot \exp(-d_{V-I} / d_0), \tag{4.4}$$

где  $E_{\Phi\Pi,\infty}$  – энергия ФП для  $d_{V-I} = \infty$ ,  $A_0$  и  $d_0$  – параметры.

Зависимость энергии ФП для атомов иттрия и фосфора от расстояния  $d_{V-I}$  удается описать не экспоненциальной, а сигмоидальной зависимостью (рис. 4.6):

$$E_{\Phi\Pi}(d_{V-I}) = E_{\Phi\Pi,\infty} + (A_0 - E_{\Phi\Pi,\infty}) / (1 + \exp((d_{V-I} - r_0) / d_0)), \quad (4.5)$$

где  $E_{\Phi\Pi,\infty}$  – энергия ФП для  $d_{V-I} = \infty$ ,  $A_0$ ,  $r_0$  и  $d_0$  – параметры.

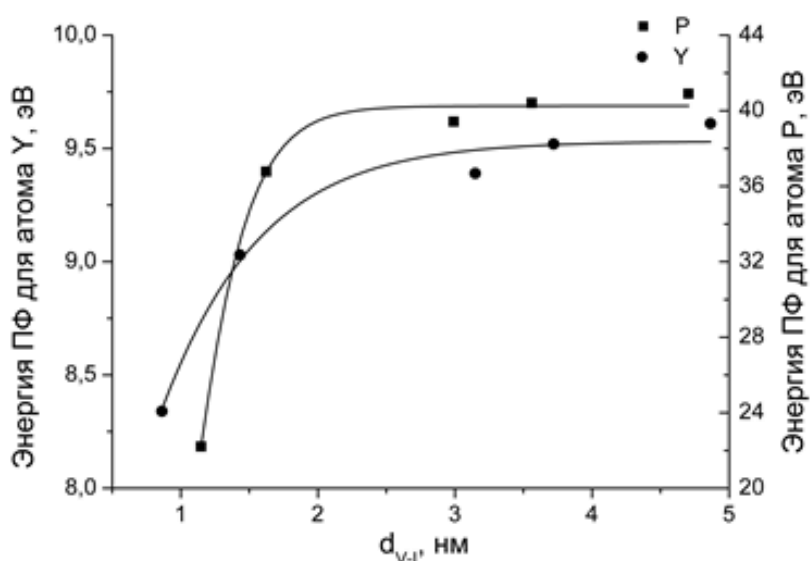


Рис. 4.6 — Зависимость энергии образования пар Френкеля для атомов иттрия (Y) и фосфора (P) от расстояния между вакансией и междоузлем

Полученные значения  $E_{\Phi\Pi,\infty}$  для атомов кислорода, фосфора и иттрия приведены в табл. 4.4. Стоит отметить, что данные зависимости могут быть использованы в определенном интервале расстояний  $d > 10 \text{ \AA}$ . Это, по-видимому, связано со значительным взаимодействием между вакансией и междоузлем на меньших расстояниях, а также с взаимодействием между междоузлем и атомами, окружающими вакансию. С другой стороны, на больших расстояниях 40-50  $\text{\AA}$  энергия ФП выходит на плато и стремится к значению  $E_{\Phi\Pi,\infty}$ . Значение  $E_{\Phi\Pi,\infty}$  несколько отличается от значений энергии ФП, полученной с использованием метода МЛ. Причиной такого расхождения может быть систематическая ошибка в этом методе, связанная с указанной выше расходимостью между теоретическими и экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости.

Таким образом, в данном разделе радиационная устойчивость ксенотима была исследована с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (методом МД моделирования). Для воспроизведения свойств ксенотима были использованы два набора межатомных потенциалов. Показано, что заниженные значения теплоемкости и энтропии приводят к значительному накоплению дефектов в каскаде смещения и к неверным результатам МД моделирования. Вычислена кинетика накопления и аннигиляции френкелевских

пар в каскаде смещений после прохождения в структуре ксенотима выбитого атома тория с энергией 20 кэВ. На первоначальном этапе формирования каскада смещений (баллистический этап,  $t = 0-0,1$  пс) движение выбитого атома приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы. После времени  $t = 0,1$  пс атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров  $\text{PO}_4$  в структуре ксенотима, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами. После формирования каскада смещений ( $t = 0,82$  пс) начинается «восстановление» структуры – часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. Вероятность выживания френкелевских пар увеличивается с расстоянием между вакансией и смещенным атомом  $d_{V-I}$ . Были проведены вычисления энергии френкелевских пар  $E_{\text{ФП}}$  в зависимости от расстояния  $d_{V-I}$ . Показано, что начиная с расстояния  $d_{V-I} = 40-50 \text{ \AA}$  энергия  $E_{\text{ФП}}$  выходит на плато и стремится к значению  $E_{\text{ФП},\infty}$ . Значение  $E_{\text{ФП},\infty}$  несколько отличается от  $E_{\text{ФП}}$ , полученной с использованием метода Мотта-Литтлтона. Причиной такого расхождения может быть систематическая ошибка в этом методе, связанная с расхождением между теоретическими и экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости ксенотима.

## 5. Заключение

Описана методика моделирования методом молекулярной динамики, потенциалы межатомного взаимодействия и особенности моделирования с применением программного комплекса DL\_POLY. На основании приведенной выше информации можно сделать вывод, 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 может дать важную информацию, которая касается формирования каскадов смещенных атомов и процессов релаксации в поврежденной структуре.

Механизмы радиационного разрушения циркона были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (методом МД моделирования). Рассмотрено формирование каскада смещенных атомов (КСА) в цирконе для четырех наборов параметров межатомных потенциалов. Движение первично выбитого атома (атома тория с энергией 20 кэВ) приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение и, в свою очередь, смещают другие атомы. Этот процесс приводит к формированию КСА. Рассчитано количество френкелевских пар (ФП), которые возникают в цирконе в результате движения первично выбитого атома тория. Результаты показывают, что в начале движения атома тория формируется КСА, количество ФП в котором достигает значений от 5 300 до 61 900 в зависимости от выбора потенциала. Количество ФП в конце моделирования составляет от 480 до 4 970.

Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в цирконе. Показано, что в интервале времени  $t = 0-0,1$  пс (баллистический этап) преобладают междоузельные атомы кислорода, выбитые из начального положения равновесия. После времени  $t = 0,1$  пс (начало теплового этапа) количество атомов с энергией более 10 эВ резко уменьшается. Поэтому атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему КСА. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в цирконе и формированию большого количества междоузельных атомов кислорода, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами, и разрыва связи Si-O не происходит. Среднее значение смещения таких дефектов составляет 1 Å, вероятность выживания таких дефектов незначительна и составляет 1,5-3,0 % в зависимости от выбора потенциала. Наименьшую смещаемость атомов и наименьшее количество ФП обеспечивает применение потенциала «Zircon3», который включает часть параметров, выведенных из квантово-химических вычислений взаимодействий Si-O в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ .

Также с помощью метода МД моделирования была исследована радиационная устойчивость ксенотима. Для воспроизведения свойств ксенотима были использованы два набора межатомных потенциалов. Показано, что заниженные значения теплоемкости и энтропии приводят к значительному накоплению дефектов в каскаде смещения и к неверным результатам МД моделирования.

Вычислена кинетика накопления и аннигиляции френкелевских пар в каскаде смещений после прохождения в структуре ксенотима первично-выбитого атома тория с энергией 20 кэВ. После формирования каскада смещений ( $t = 0,82$  пс) начинается «восстановление» структуры – часть смещенных атомов возвращается в свои позиции или эквивалентные кристаллографические позиции. Вероятность выживания френкелевских пар увеличивается с расстоянием между вакансией и смещенным атомом  $d_{V-I}$ .

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.

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



**Список использованной литературы**

1. 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.
2. Радчук В.В. Исследования свойств радиационных дефектов в наночастицах эмали зубов и кварца в связи с реконструкцией доз облучения / Сборник трудов III Международной научной конференции «Современные достижения в науке и образовании». – Тель-Авив (Израиль): ХНУ, 2009. – С. 104 – 107.
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. Гречановский А.Е., Брик А.Б., Радчук В.В., Шабалин Б.Г. Авторадиационные повреждения в цирконе по данным компьютерного моделирования и проблемы изоляции радиоактивных отходов / Материалшы международного минерпалогического семинара «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии, Сыктывкар, Геопринт, 2013, с. 339 – 341.
9. Гречанівський О.Є. Радіаційна стійкість природних та штучних мінеральних матриць для довготривалої та екологічно-безпечної утилізації високоактивних радіоактивних відходів. – Київ: Логос, 2012. – 128 с.
10. Ewing R.C. Nuclear waste forms for actinides / R.C. Ewing // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1999. – Vol. 96. – P. 3432–3439.
11. 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.
12. Lumpkin G. Ceramics waste forms for actinides / G. Lumpkin // Elements. – 2006. – Vol. 2. – N 6. – P. 365–372.

13. 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.
14. 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.
15. Шабалін Б.Г. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконоліту, пірохлору і гранату / Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов // Мінер. журнал. – 2009. – Т. 31. – № 4. – С. 49–59.
16. Weber W.J. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium / W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, N 6. – P. 1434–1484
17. Hobbs L.W. Radiolysis and defect structure in electron-irradiated  $\alpha$ -quartz / L.W. Hobbs, M.R. Pascucci // J. Physique – 1980. – Vol. 41. – P. 237–241
18. Weber W.J. Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated  $UO_2$  single crystals / W.J. Weber // J. Nucl. Mater. – 1981. – Vol. 98. – P. 206–215
19. Weber W.J. Radiation damage in rare-earth silicate with the apatite structure / W.J. Weber // J. Am. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65. – P. 544–548
20. Weber W.J. Effects of alpha irradiation on barium hollandite and nickel-iron spinel / W.J. Weber // In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII (Eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing) – Pittsburgh: Materials Research Society, 1985. – P. 671–678
21. Ewing R.C. Zircon: Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste / R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard // Progr. Nucl. Energy – 1995. – Vol. 29, N 2. – P. 63–127.
22. Weber W.J. A review of radiation effects in solid nuclear waste forms / W.J. Weber, F.P. Roberts // Nucl. Technol. – 1983. – Vol. 60. – P. 178–198
23. Weber W.J. The effect of radiation on nuclear waste forms / W.J. Weber // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 1991a. – Vol. 43, N 7. – P. 35–39
24. Lumpkin G.R. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems / G.R. Lumpkin // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 289. – N 1. – P. 136–166.
25. Pabst A. The metamict state / A. Pabst // J. Appl. Phys. – 1952. – Vol. 37. – P. 137–157
26. Ewing R.C. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides – IV. The metamict state / R.C. Ewing // Am. Mineral. – 1975. – Vol. 60. – P. 728–733
27. Ewing R.C. The metamict state / R.C. Ewing, B.C. Chakoumakos, G.R. Lumpkin, T. Murakami // Mater. Res. Soc. Bull. – 1987. – Vol. 12. – P. 58–66
28. Ewing R.C. The metamict state: implications for radiation damage in crystalline waste forms / R.C. Ewing, R.F. Haaker // Nucl. Chem. Waste Mgmt – 1980. – Vol. 1. – P. 51–57
29. Ewing R.C. Metamict minerals: natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms / R.C. Ewing, B.C. Chakoumakos, G.R. Lumpkin, T. Murakami, R.B.

- Greegor, F.W. Lytle // *Nucl. Instruments Meth. Phys. Res B* – 1988. – Vol. 32. – P. 487–497
30. Allen M.P. *Computer Simulation of Liquids* / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1989. – 385 p.
  31. 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
  32. Devanathan R. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon / R. Devanathan, L.R. Corrales, W.J. Weber, A. Chartier, C. Meis // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* – 2005. – Vol. 228. – P. 299–303
  33. 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
  34. Swanson M.L. Radiation Tolerance of Complex Oxides / M.L. Swanson, J.R. Parsons, C.W. Hoelke // *Rad. Eff.* – 1971. – Vol. 9. – P. 249
  35. Gibbons J.F. Ion implantation in semiconductors – Part II: Damage production and annealing / J.F. Gibbons // *Proc. IEEE* – 1972. – Vol. 60, Iss. 9. – P. 1062
  36. Carter G. The Accumulation of Amorphousness as a Function of Irradiation Fluence in a Composite Model of Disorder Production / G. Carter, R.P. Webb // *Radiation Effects Letters* – 1979. – Vol. 43. – P. 19
  37. Webb R.P. Difficulties in deducing disordering mechanisms from experimental studies of disorder ion fluence functions in ion irradiation of semiconductors / R.P. Webb, G. Carter // *Rad. Eff.* – 1979. – Vol. 42. – P. 159
  38. Webb R.P. The Effects of Annealing Upon the Accumulation of Amorphousness in a Composite Model of Disorder Production / R.P. Webb, G. Carter // *Rad. Eff.* – 1981. – Vol. 59. – P. 69
  39. Weber W.J. Radiation-induced defects and amorphization in zircon / W.J. Weber // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 5, N 11. – P. 2687–2697
  40. Trachenko K.O. Radiation damage effects and percolation theory / K.O. Trachenko, M.T. Dove, T. Geisler, I. Todorov, B. Smith // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2004. – Vol. 16, N 27. – P. 2623–2627
  41. Гречановский А.Е. Компьютерное моделирование каскадов смещенных атомов в структуре циркона / А.Е. Гречановский // *Геохимия и рудообразование* – 2009. – Т. 27. – С. 71–73
  42. Devanathan R. Molecular dynamics simulation of disordered zircon / R. Devanathan, L.R. Corrales, W.J. Weber, A. Chartier, C. Meis // *Phys. Rev. B* – 2004. – Vol. 69, N 6. – P. 064115
  43. Meldrum A. Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates / A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing // *Phys. Rev. B* – 1997. – Vol. 56, N 21. – P. 13805–13814
  44. Meldrum A. Heavy-ion irradiation effects in the  $ABO_4$  orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization / A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, R.C. Ewing // *Phys. Rev. B* – 1999. – Vol. 59, N 6. – P. 3981–3992

45. Trachenko K.O. Atomistic modelling of radiation damage in zircon / K.O. Trachenko, M.T. Dove, E.K.H. Salje // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2001. – Vol. 13. – P. 1947–1959
46. Crocombette J.-P. Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon / J.-P. Crocombette, D. Ghaleb // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – Vol. 295. – P. 167–178
47. Grechanovsky A.E. Influence of structure, character of chemical bonding and elastic properties on the radiation stability of silicates, phosphates and metal oxides deduced by computer simulations / A.E. Grechanovsky, A.B. Brik, O.M. Ponomarenko // *Mineralogical Journal (Ukraine)* – 2009. – Vol. 31, N 4. – P. 30–37
48. Urusov V.S. Radiation Resistance of the Xenotime  $\text{YPO}_4$  from the Computer Simulation Data / V.S. Urusov, A.E. Grechanovsky, N.N. Eremin // *Glass Physics and Chemistry* – 2012. – Vol. 38, N 1. – P. 55–62
49. 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
50. Ni Y. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures / Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano // *Am. Mineral.* – 1995. – Vol. 80, N 1/2. – P. 21–26
51. Mogilevsky P. Composition, lattice parameters, and room temperature elastic constants of natural single crystal xenotime from Novo Horizonte / P. Mogilevsky, E.B. Zaretsky, T.A. Parthasarathy, F. Meisenkothen // *Phys. Chem. Miner.* – 2006. – Vol. 33, N 10. – P. 691–698
52. Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические функции ксенотима  $\text{YPO}_4(\kappa)$  в области 0-1600 К / К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, Л.Н. Комиссарова // *Геохимия* – 2010. – Т. 48, № 9. – С. 988–995
53. Kramer G.J. Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites: Derivation based on ab initio calculations / G.J. Kramer, N.P. Farragher, B.W.H. van Beest, R.A. van Santen // *Phys. Rev. B* – 1991. – Vol. 43, N 6. – P. 5068–5080.
54. Mott N.F. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts / N.F. Mott, M.J. Littleton // *Trans. Faraday Soc.* – 1938. – Vol. 34. – P. 485–495
55. Еремин Н.Н. Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов / Н.Н. Еремин, Р.З. Деянов, В.С. Урусов // *Физика и химия стекла* – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 9–18.
56. Catlow C.R.A. Defect energetics in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and rutile  $\text{TiO}_2$  / C.R.A. Catlow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart // *Phys. Rev. B* – 1982. – Vol. 25, N 2. – P. 1006–1026
57. Gale J.D. The General Utility Lattice Program (GULP) / J.D. Gale, A.L. Rohl // *Mol. Simul.* – 2003. – Vol. 29, N 5. – P. 291–341
58. Cho I.-S. Sintering, microstructure and microwave dielectric properties of rare earth orthophosphates,  $\text{RePO}_4$  (Re = La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Yb) / I.-S. Cho, G.K. Choi, J.-S. An, J.-R. Kim, K.S. Hong // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – Vol. 44. – P. 173–178

*Стаття надійшла до редакції 28.03.13 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 ПЕРША)**

*Радіаційна стійкість циркону  $ZrSiO_4$  та ксенотиму  $YPO_4$  досліджена за допомогою методів комп'ютерного моделювання для чотирьох різних напівемпіричних потенціалів. Методом молекулярної динаміки досліджено формування в цирконі пошкодженої області після проходження атому торію з енергією 20 кеВ. Проаналізовано розподіл міжвузельних атомів кисню в кристалічній ґратці циркону. Встановлено, що найкращу узгодженість з експериментом забезпечує потенціал, параметри якого виведені з перших принципів. Також методом молекулярної динаміки вивчена радіаційна стійкість ксенотиму. Описані критерії вибору параметрів міжатомних потенціалів для моделювання альфа-розпаду в мінералах. Розглянуті особливості формування і відпалу ізольованих дефектів в структурі ксенотиму за допомогою методу Мотта-Літлттона. У рамках наближення надкомірки вивчена залежність енергії френкелівських пар та вірогідності їх анігіляції упродовж відпалу каскаду зміщення від відстані між вакансією та міжвузлям.*

**© 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**  
**(FIRST PART)**

*The radiation resistance of zircon  $ZrSiO_4$  and xenotime  $YPO_4$  was comparatively tested with computer simulations of four different sets of parameters of interatomic potentials. The formation of an atomic displacement cascade after the passage of the initially knocked-out Th atom with energy of 20 keV was investigated using the molecular dynamics method. The distribution of internodal oxygen atoms in zircon has been studied. It has been established that the most reasonable consistency with an experiment provides the potential deduced from first principles. Also using the method of molecular dynamics the radiation resistance of the mineral xenotime has been investigated. The optimal criteria for the appropriate choice of the parameters of the interatomic potentials used for the simulation of  $\alpha$ -decay in minerals have been proposed. The specific features of the formation and annealing of individual defects in the structure of xenotime have been considered using the Mott— Littleton method. The dependences of the energy of formation of Frenkel pairs and the probability of their annihilation during the annealing of a cascade of atomic displacements on the distance between the vacancy and the interstitial site have been analyzed within the framework of the supercell approximation.*