

УДК 539.21:544.022:544.142:544.182

О.Є. ГРЕЧАНІВСЬКИЙ

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КАСКАДІВ ЗМІЩЕНИХ АТОМІВ У СТРУКТУРІ ЦИРКОНУ

За допомогою методу молекулярної динаміки проведено моделювання пошкодження структури циркону, яке відбувається внаслідок утворення чотирьох каскадів зміщення, що перекриваються між собою. Показано, що в області перекриття каскадів зміщення утворюються декілька пустот з характерними розмірами 1-2 нм. Між ними утворюються наноканали, які характеризуються низькою густиною. Результати комп'ютерного моделювання показують, що в цих наноканалах коефіцієнти дифузії атомів кисню за температури 300 К можуть досягати 10^{-20} м²/с. Такі коефіцієнти дифузії сприяють виносу радіогенного свинцю з метаміктного циркону протягом геологічного часу.

ВСТУП

Акцесорний циркон - найбільш надійний мінерал для датування віку досліджуваних порід. Він є найбільш поширеним мінералом у різних за складом породах та характеризується відсутністю спорідненості до "звичайного" свинцю, що забезпечує радіогенну природу свинцю у цьому мінералі. З іншого боку, структура циркону має більшу спорідненість з ураном, ніж з торієм внаслідок того, що іонний радіус урану приблизно дорівнює іонному радіусу цирконію. Таким чином, для циркону, який є концентратором рідкісноземельних елементів та урану, характерно велике значення відношення $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ [1].

Іншим застосуванням циркону може бути використання його структури як однієї з перспективних матриць для утилізації високоактивних радіоактивних відходів довгоіснуючих [2]. На сьогодні в якості матриці для відпрацьованого палива використовують ортофосфатне або боросилікатне скло. Однак боросилікатне скло кородує через взаємодію з водою або з вологим повітрям. Тому ведеться пошук матриць з більш прийнятними експлуатаційними характеристиками. Було встановлено, що для утилізації високоактивних відходів (ВАВ) кристалічна кераміка підходить значно краще. Наразі розроблено багато керамічних матеріалів для утилізації ВАВ, включаючи плутоній. Серед таких матриць розглядають циркон. Не дивлячись на те, що структура циркону переходить з кристалічного стану в аморфний (метаміктний) під час дії на неї авторадіації внаслідок α -розпаду урану або торію, матриця на основі циркону може утримувати ВАВ протягом більш тривалого часу (500-2000 років у випадку завантаження 10 мас. % ^{239}Pu), ніж ортофосфатне або боросилікатне скло (приблизно 50-100 років зберігання); дозволяє іммобілізувати актиноїди (^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am та ін.), має природний аналог, а також містить атоми цирконію, які є серед основних елементів оболонки тепловиділяючого елементу (ТВЕЛу) [2, 3].

Явище метаміктизації циркону призводить до зміни його фізичних та хімічних властивостей, втрати ним фізичної та хімічної стабільності [4, 5]. Низькотемпературний прогрів метаміктних цирконів спричиняє появу частково метаміктних зерен циркону та втрати радіогенного свинцю. Це в свою чергу може призвести до сумнівних результатів датування. При

цьому дискордантність результатів датування (значення віку, обчисленого по різних свинець-урановим ізотопним співвідношенням, не співпадають), що виникає, залежить від ступеню метаміктності циркону [1]. Тому вивчення ступеню метаміктності є важливим у процесі вибору кристалів циркону для геохронологічних досліджень.

При α -розпаді ядер урану або торію утворюються [6]:

1) α -частинки з енергією $4,2 \div 5,5$ MeV, які в основному характеризуються електронним гальмуванням. На своєму шляху, довжина якого складає $10 \div 20$ мкм, α -частинка зміщує близько 100 атомів, більшість з них - в кінці шляху;

2) важкі атоми віддачі з енергією близько 0,07 MeV, які переважно характеризуються ядерним гальмуванням. Атом віддачі на своєму шляху, довжина якого складає 20 нм, зміщує близько 5000 атомів.

Тому не дивлячись на те, що α -частинка має значно більшу енергію, ніж атом віддачі, основне пошкодження структури циркону пов'язане саме з ним. Як відомо, внаслідок взаємодії атому віддачі із структурою матеріалу утворюється каскад зміщення. Оскільки формування більшості дефектів протягом α -розпаду атомів урану або торію відбувається протягом десятих долей пікосекунди, то для дослідження кінетики формування дефектів та їх відпалу необхідно виконувати комп'ютерне моделювання. Для цього найчастіше застосовують метод молекулярної динаміки (МД моделювання).

Метод МД моделювання полягає в обчисленні траєкторій всіх атомів системи з використанням другого закону Ньютона та заданих початкових координат і значень швидкостей всіх атомів і міжатомних потенціалів взаємодії [7].

Протягом останніх десятиріч було виконано багато досліджень радіаційних дефектів у структурі циркону за допомогою методу молекулярної динаміки [8-13], у яких здебільшого було підраховано кількість дефектів Френкеля, що утворюються у структурі циркону атомами віддачі та було досліджено полімеризацію структури циркону. З іншого боку, моделювання пошкодження структури циркону, яке відбувається внаслідок утворення декількох каскадів зміщення, що перекриваються між собою, ще не проведено. Тому в цій роботі було виконано дослідження впливу радіаційного пошкодження структури циркону на утворення в ній наноканалів, які, в свою чергу, можуть збільшувати дифузійний свинець ^{206}Pb або інших радіонуклідів.

МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ТА МІЖАТОМНІ ПОТЕНЦІАЛИ

При моделюванні міжатомні потенціали взяті з [10]. Взаємодії Zr-O та O-O взяті у вигляді букінгемівського потенціалу

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

з $A = 1477$ eВ, $\rho = 0,0317$ нм, $C = 0$ для взаємодії Zr-O та $A = 9245$ eВ, $\rho = 0,02617$ нм, $C = 10^{-4}$ eВ·нм⁶ для взаємодії O-O. Взаємодію Si-O взято у вигляді потенціалу Морзе

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

з параметрами $D = 1,252$ eВ, $\alpha = 28,3$ нм⁻¹ та $r_0 = 0,1627$ нм. Ефективні заряди Zr, O та Si дорівнюють відповідно 3,428 |e|, -1,196 |e| та 1,356 |e|. На малій відстані (< 0,1 нм) парні потенціали розраховували, беручи до уваги між'ядерний потенціал ZBL [12].

Для МД моделювання використана версія 3.09 пакету програм DL_POLY [14], розробленого для виконання МД моделювання структур полімерів, макромолекул, іонних систем та розчинів. Фрагмент структури, що містить 181944 атомів (розміри цього фрагмента 12,7 × 12,7 × 12,8 нм), приведений в стан рівноваги при температурі 300 К протягом 10 пс з використанням ансамблю NPT (кількість атомів у структурі, тиск та температура залишаються сталими). Після виконання цієї процедури одному атому цирконію (аналог атому віддачі) була надана швидкість, що відповідає енергії 20 кеВ. Комп'ютерне моделювання проведено з використанням мікроканонічного ансамблю NVE (кількість атомів в структурі, об'єм структури та енергія залишаються сталими).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Під час руху атому віддачі його енергія внаслідок багатьох зіткнень розсіюється на атомах, що оточують його і зміщуються зі своїх початкових позицій. В результаті утворюється сильно пошкоджений аморфний регіон, оточений слабко деформованими зонами, в яких наявні тільки точкові дефекти (наприклад, розірвані зв'язки). Значна частина зміщених атомів встигає повернутися до своїх початкових позицій протягом декількох пікосекунд, частково відновлюючи цим структуру циркону. Інші атоми формують каскад зміщення [8].

Для моделювання радіаційного пошкодження структури циркону при перекриванні декількох каскадів зміщення було проведено МД моделювання чотирьох послідовних каскадів зміщень. При моделюванні цих каскадів початкові швидкості первинно вибитих атомів (ПВА) направлені в бік центру фрагмента структури.

Результати моделювання показують (рис. 1, а), що для першого каскаду зміщення кількість дефектів зміщення в кінці моделювання становить приблизно 840 атомів. Це узгоджується з експериментами по рентгенівському опроміненню та по ЯМР, які показують, що кількість дефектів, створених в структурі циркону, становить 4000-5000 атомів на один α -розпад. З іншого боку, після проходження четвертого каскаду зміщення кількість дефектів зміщення зростає в чотири рази (рис. 1, б).

Також було розглянуто розподіл пустот в структурі циркону після проходження одиничного (рис. 2, а) та чотирьох каскадів зміщення (рис. 2, б). Отримані результати вказують на те, що в області перекриття каскадів зміщення утворюється декілька пус-

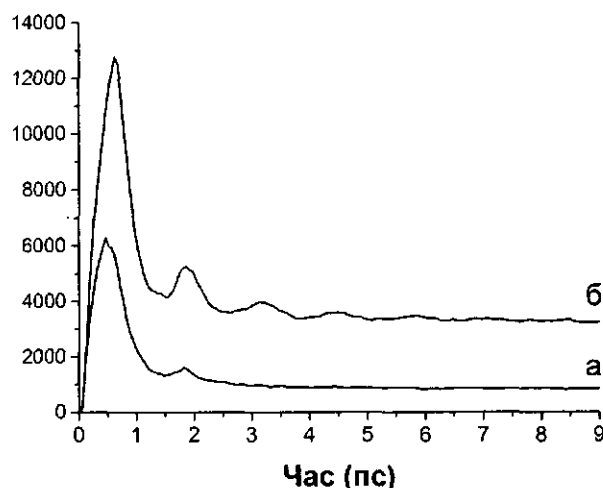


Рис. 1. Залежність кількості дефектів Френкеля після проходження першого (а) та четвертого каскадів зміщення (б)

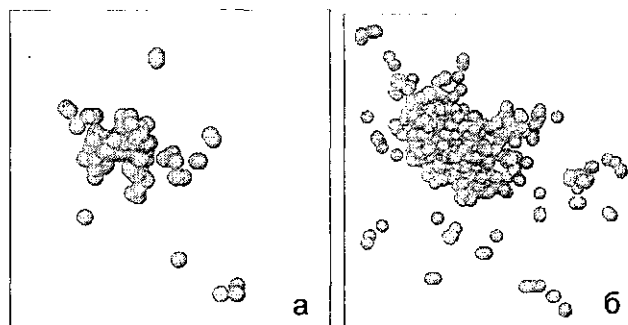


Рис. 2. Розподіл пустот в структурі циркону (пустоти показані у вигляді шарів) після проходження одиничного (а) та чотирьох каскадів зміщення (б). Площина рисунка перпендикулярна [001]

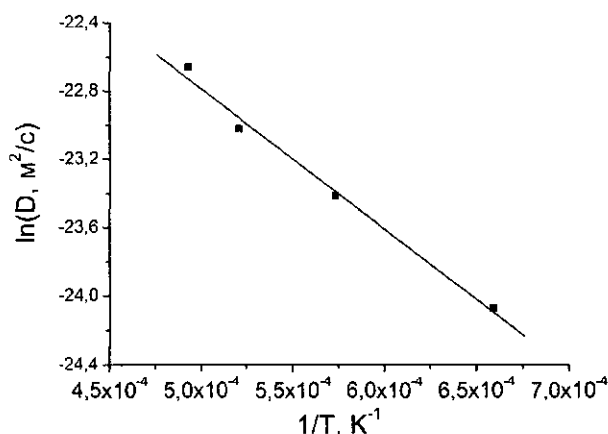


Рис. 3. Залежність натурального логарифму самодифузії від оберненої температури

тот з характерними розмірами 1-2 нм. При збільшенні кількості каскадів зміщення, що перекриваються (рис. 2, б), між ними утворюються наноканали, які характеризуються низькою густиною.

Для оцінки коефіцієнтів самодифузії в таких наноканалах було проведено МД моделювання найбільш пошкодженого фрагмента циркону розміром 4 × 4 × 4 нм (5394 атомів) за температури 1500, 1750, 1900 та 2000 К. Визначення середньоквадратичних зміщень атомів від часу $\langle \Delta r_{at}(t)^2 \rangle$ в інтервалі від 5 до 25 пс дає можливість визначити їх коефіцієнти самоди-

фузії $D_m = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta r_m(t)^2 \rangle$ [12]. Для атомів кисню побудована залежність натурального логарифму самодифузії від оберненої температури (рис. 3).

Результати моделювань вказують, що коефіцієнти самодифузії добре описуються рівнянням Ареніуса

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (3)$$

з передекспоненційним множником $D_0 = 7,7 \cdot 10^{-9}$ м²/с та енергією активації $E = 0,71 \pm 0,05$ еВ. Екстраполяція виразу (3) для температури 300 К дає значення $D(300 \text{ K}) = 9,9 \cdot 10^{-21}$ м²/с. Такі коефіцієнти дифузії сприяють виносу радіогенного свинцю з метаміктного циркону протягом геологічного часу.

ВИСНОВКИ

Результати МД моделювань показують, що для одиничного каскаду зміщення кількість дефектів зміщення в кінці моделювання становить приблизно 840 атомів для ПВА Zr з енергією 20 кеВ. З одного боку, це узгоджується результатами експериментів з рентгенівського опромінення та ЯМР, які показують, що кількість дефектів, створених у структурі циркону, становить 4000-5000 атомів на один α -розпад. З іншого боку, після проходження четвертого каскаду зміщення кількість дефектів зміщення значно зростає (збільшується в 4 рази).

Результати розгляду розподілу пустот в структурі циркону після проходження одиничного та чотирьох каскадів зміщення вказують на те, що в області перекриття каскадів зміщення утворюються декілька пустот з характерними розмірами 1-2 нм. Внаслідок збільшення кількості каскадів зміщення, що перекриваються, між ними утворюються наноканали, які характеризуються низькою густиною. Результати комп'ютерних моделювань показують, що в цих наноканалах коефіцієнти дифузії атомів за температури 300 К можуть досягати 10^{-20} м²/с. Такі коефіцієнти дифузії сприяють виносу радіогенного свинцю з метаміктного циркону протягом геологічного часу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. - К.: Наук. думка, 2005. - 244 с.
2. Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // J. Mater. Res. - 1995. - 10. - P. 243-46.
3. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // Progr. Nucl. Energy - 1995. - 29, No 2. - P. 63-127.
4. Weber W.J., Ewing R.C., Wang L.-M. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon // J. Mater. Res. - 1994. - 9, No 3. - P. 688-698.
5. Shpak A.P., Grechanovsky A.E., Lytovchenko A.S., Legkova G.V., Sayenko S.Yu. Influence of temperature and uranium on the radiation stability of zircon // J. Nucl. Mater. - 2005. - 347. - P. 73-76.
6. Robinson M.T. Basic physics of radiation damage

production // J. Nucl. Mat. - 1994. - 216. - P. 1-8.

7. Allen M.P. Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins. - Julich: John von Neumann Institute for Computing. - 2004. - P. 1-8.

8. Trachenko K.O., Dove M.T., Salje E.K.H. Atomistic modelling of radiation damage in zircon // J. Phys.: Condens. Matter. - 2001. - 13. - P. 1947-1959.

9. Crocombette J.-P., Ghaleb D. Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon // J. Nucl. Mater. - 2001. - 295. - P. 167-178.

10. Trachenko K.O., Dove M.T., Geisler T., Todorov I., Smith B. Radiation damage effects and percolation theory // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. - 16. - P. 623-627.

11. Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation studies of zircon // J. Chem. Phys. - 2001. - 274. - P. 109-120.

12. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J., Chartier A., Meis C. Molecular dynamics simulation of disordered zircon // Phys. Rev. B. - 2004. - 69, No 6. - P. 064115.

13. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J., Chartier A., Meis C. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. - 2005. - 228. - P. 299-303.

14. Todorov I.T., Smith W. DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular dynamics simulations // Phil. Trans. R. Soc. A. - 2004. - 362. - P. 1835-1852.

РЕЗЮМЕ

С помощью метода молекулярной динамики проведено моделирование повреждения структуры циркона, происходящего в результате образования четырех каскадов смещения, которые перекрываются между собой. Показано, что в области перекрывания каскадов смещения образуются несколько пустот с характерными размерами 1-2 нм. Между ними образуются наноканалы, характеризующиеся низкой плотностью. Результаты компьютерных моделирования показывают, что в этих наноканалах коэффициенты диффузии атомов кислорода при температуре 300 К могут достигать 10^{-20} м²/с. Такие коэффициенты диффузии способствуют виносу радиоогенного свинца из метаміктного циркона в течение геологического времени.

SUMMARY

Close overlap of four 20 keV Zr atoms by implanting the next Zr atoms close to the trajectory of a previous event has been performed using the MD simulation method. It has been shown that the structure damaged by overlapping events contains several depleted regions with characteristic sized of about 1-2 nm. Furthermore, these events produce a channel of depleted matter between the overlapping damaged regions. Results of the MD simulations show that in these channels the coefficient of diffusion of oxygen atoms is about to 10^{-20} м²/s at 300 K. Such coefficient of diffusion may provide a high-diffusivity path for radiogenic Pb.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ
e-mail: grechanovsky@igmof.gov.ua