

10,19,16

Радиационная устойчивость LaPO_4 (структура монацита) и YbPO_4 (структура циркона) по данным компьютерного моделирования

© А.Е. Гречановский¹, Н.Н. Еремин², В.С. Урусов^{2,3}

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев, Украина

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: grechanovsky@gmail.com, neremin@geol.msu.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2013 г.)

Радиационная устойчивость монацита LaPO_4 и соединения YbPO_4 (структурный тип циркона) изучена методами компьютерного моделирования. Количество френкелевских пар, которые формируются в структуре этих минералов после прохождения первично выбитого атома тория с энергией 30 keV, рассчитано с помощью метода молекулярной динамики.

Рассмотрено формирование френкелевских пар, а также их рекомбинация при движении ядра отдачи в структуре изучаемых минералов. Показано, что вероятность „выживания“ френкелевских пар значительно ниже в монаците LaPO_4 , чем в YbPO_4 .

Склонность этих минералов к аморфизации под действием радиационного повреждения охарактеризована численно. Полученные результаты показывают, что одним из главных факторов, определяющих радиационную устойчивость ортофосфатов LnPO_4 , является тип кристаллической структуры, причем соединения со структурой монацита являются более радиационно устойчивыми, чем соединения со структурой циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-05-90910-мол_снг_нр, 12-05-00809-а, 12-05-00983-а). Компьютерное моделирование выполнено на суперкомпьютере СКИФ МГУ „ЧЕБЫШЁВ“.

1. Введение

В последние десятилетия в ряде стран наметилась тенденция увеличения использования электроэнергии, вырабатываемой на АЭС. Так, по данным МАГАТЭ за 2009 г. доля электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, составляет 75% во Франции, 49% на Украине, 20% в США, 18% в РФ [1]. С другой стороны, перспективы развития ядерной энергетики связаны со способностью эффективного обращения с ядерными отходами.

Развитие ядерной энергетики порождает ряд проблем, которые касаются утилизации долгоживущих радиоактивных отходов и плутония. Одной из главных проблем в этом смысле является выбор радиационно устойчивых матриц, которые при контакте с долгосуществующими высокоактивными радиоактивными отходами (ВАО) на протяжении длительного времени не будут изменять свои физико-химические свойства. На данный момент в качестве матрицы для отработанного топлива используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Однако ВАО могут храниться в таких матрицах не более 30–40 лет.

Это является причиной того, что активно продолжается поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками. Было установлено, что для утилизации ВАО кристаллическая керамика подходит значительно лучше. К настоящему времени разработан ряд керамических материалов для утилизации ВАО и плутония. Активно исследуются такие материалы, как циркон ZrSiO_4 , пироксиды $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, мона-

циты $(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$, цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, перовскит CaTiO_3 и другие сложные оксиды, а также рутил TiO_2 и бадделеит ZrO_2 .

Многие исследователи рассматривают циркон как перспективную матрицу для утилизации ядерного топлива и оружейного плутония [2–8]. Однако на протяжении геологического времени альфа-распад атомов урана и тория приводит к повреждению структуры циркона и его переходу из кристаллического в рентгеноаморфное (метамиктное) состояние. Каждый акт альфа-распада приводит к возникновению альфа-частицы и тяжелого атома отдачи [9]. Альфа-частицы с энергией 4.2–5.5 MeV, как было отмечено в [8], смещают около 100 атомов в конце пути, длина которого составляет 10–20 μm , а тяжелые атомы отдачи с энергией 70–90 keV смещают несколько тысяч атомов в интервале 20 nm.

В качестве перспективной замены циркона можно рассматривать существующие в природе ортофосфаты LnPO_4 (Ln — лантаноид) со структурой монацита и циркона и их искусственные аналоги. В отличие от циркона эти соединения очень редко находятся в метамиктном состоянии, несмотря на значительное присутствие атомов тория и урана [10]. Ортофосфаты, содержащие тяжелые редкоземельные элементы (Tb, Tm, Yb, Lu), кристаллизуются в тетрагональной структуре циркона ($I4_1/amd$) [11,12]. Монациты, содержащие более легкие и крупные редкоземельные элементы (от La до Dy), характеризуются моноклинной монацитовой структурой ($P2_1/n$) [13].

Ранее были проведены эксперименты по изучению радиационной устойчивости этих соединений [10,14]. 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 [14], 570 К для соединения YbPO_4 со структурой циркона и 333 К для монацита LaPO_4 [10].

Процессы формирования и отжига поврежденной области, возникающей в результате альфа-распада, как правило, длятся десятки пикосекунд. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием альфа-распада кроме экспериментальных исследований крайне полезно проведение компьютерных модельных экспериментов.

Целью настоящей работы является компьютерное изучение механизмов формирования каскада смещений и последующих релаксационных процессов в структуре монацита LaPO_4 и YbPO_4 со структурой циркона в результате альфа-распада под действием ядра отдачи.

2. Методика моделирования

Метод молекулярной динамики (МД) состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. В большинстве таких модельных „экспериментов“ атомы наделяются некоторыми эффективными зарядами [15]. 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 учитываются отталкивание электронных оболочек атомов и диполь-дипольное взаимодействие между атомами с помощью короткодействующих потенциалов следующего вида:

а) потенциала Букингема

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

где r — расстояние между двумя атомами (\AA), A — предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (eV), ρ — параметр жесткости (\AA), C — силовой параметр ван-дер-ваальсовского взаимодействия ($\text{eV} \cdot \text{\AA}^6$);

б) потенциала Морзе

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

где D — энергия диссоциации связи между атомами (eV), σ — параметр мягкости (\AA^{-1}), r_0 — стандартная длина связи между атомами (\AA).

Радиус действия потенциалов Букингема и Морзе R_{\max} составляет, как правило, от 8 до 12 \AA .

В структуре монацита был выбран фрагмент, содержащий около 5 миллионов атомов. Один из атомов лантана был заменен атомом тория. На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводился в состояние теплового равновесия в течение 10 ps при температуре моделирования T_{mod} (300 К) с использованием ансамбля NPT (число атомов N во фрагменте структуры, давление P на его стенки и температура T постоянны). На малых межатомных расстояниях (меньше 1 \AA) использовался потенциал межъядерного отталкивания ZBL , который вводился для корректного учета сильного межъядерного отталкивания [16]. Временной шаг моделирования составлял 0.5 fs.

Основной этап моделирования выполнялся с использованием микроканонического ансамбля NVE (число атомов N во фрагменте структуры, объем структуры V и энергия E постоянны). В начале этого этапа задавались направление движения и скорость атома тория, которая соответствовала определенной кинетической энергии. Эта энергия была ограничена количеством атомов во фрагменте (из расчета 25–50 атомов на 1 eV в зависимости от упругих свойств минерала).

В качестве программы по МД-моделированию был выбран программный комплекс DL_POLY [17], ориентированный на моделирование фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

На протяжении времени $t = 0-1$ ps скорость некоторых атомов может достигать достаточно больших значений (вплоть до 10^3 $\text{\AA}/\text{ps}$ и выше). Поэтому для регулирования значения интервала времени Δt , соответствующего одному шагу моделирования, использовался алгоритм „переменного временного шага“. В конце каждого шага проводилось вычисление наибольшего расстояния, которое проходят атомы. Если достигалось определенное максимальное расстояние (D_{\max}), то значение временного шага Δt делилось пополам и шаг повторялся. Если наибольшее смещение было меньше заданного минимального расстояния (D_{\min}), то значение временного шага Δt увеличивалось в 2 раза и шаг также повторялся. Стандартные значения составляли $D_{\min} = 0.02$ \AA и $D_{\max} = 0.06$ \AA .

Еще одной особенностью авторадационных процессов в минералах является то, что энергия атома отдачи рассеивается в объеме, значительно превышающем рассматриваемый фрагмент минерала. Поэтому для учета отвода тепла из этой области на границах фрагмента структуры поддерживалась температура T_{mod} в поверхностном слое толщиной 8 \AA .

3. Межатомные потенциалы взаимодействия

Для воспроизведения свойств монацита были использованы два набора межатомных потенциалов. Параметры первого набора „Monazite 1“ были заимствованы

Таблица 1. Параметры наборов межатомных потенциалов, использованных при моделировании монацита 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, eV	$\rho, \text{\AA}$	$C, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$	$R_{\text{max}}, \text{\AA}$
		La–O	1928.618	0.332 131	0
	O–O	9070.693	0.263 291	0	10.0
Потенциал Морзе	Связь	D, eV	$\sigma, \text{\AA}^{-1}$	$r_0, \text{\AA}$	$R_{\text{max}}, \text{\AA}$
	P–O	3.0	2.83	1.57	10.0
Набор „Monazite 2“ (заряды на атомах: $q(\text{La}) = 1.60 e_0$, $q(\text{P}) = 3.2 e_0$, $q(\text{O}) = -1.196 e_0$)					
Потенциал Букингема	Связь	A, eV	$\rho, \text{\AA}$	$C, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$	$R_{\text{max}}, \text{\AA}$
	La–O	11 076.219	0.269 773	270.216	10.0
	O–O	1388.77	0.351 668	175.0	10.0
	P–O	9034.21	0.192 64	19.88	10.0

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для двух потенциалов, использованных при моделировании монацита LaPO_4

Параметр	Эксперимент	„Monazite 1“	$\Delta, \%$	„Monazite 2“	$\Delta, \%$
$a, \text{\AA}$	6.831	6.859	0.40	6.744	–1.28
$b, \text{\AA}$	7.071	7.072	0.01	6.948	–1.73
$c, \text{\AA}$	6.503	6.635	2.03	6.719	3.31
$\beta, ^\circ$	103.270	103.259	–0.01	103.924	0.63
K, GPa	99	137.23	38.62	111.87	13.00
G, GPa	53	67.17	26.74	50.31	–5.08
$S_{298}, \text{J/K} \cdot \text{mol}$	108.7	94.24	–13.30	103.88	–4.44
$C_{298}, \text{J/K} \cdot \text{mol}$	102.5	91.75	–10.49	95.94	–6.40

Таблица 3. Сравнение постоянных упругости, полученных из первых принципов [19], и результатов расчета для двух потенциалов, использованных при моделировании монацита LaPO_4

Параметр	<i>Ab initio</i>	„Monazite 1“	$\Delta, \%$	„Monazite 2“	$\Delta, \%$
C_{11}, GPa	145	213.38	47.16	213.96	47.56
C_{22}, GPa	194	258.35	33.17	237.20	22.27
C_{33}, GPa	248	269.16	8.53	213.46	–13.93
C_{44}, GPa	48	61.88	28.91	46.66	–2.80
C_{66}, GPa	48	58.85	22.61	37.13	–22.64
C_{12}, GPa	63	79.48	26.16	57.26	–9.11
C_{13}, GPa	63	92.93	47.51	64.39	2.21

из работы [18], причем часть из них (отмеченная в табл. 1 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 [11], постоянные упругости, полученные из квантово-химических расчетов, — из [19], модуль сжатия и модуль сдвига (экспериментальные величины) — из [20], теплоемкость и энтропия — из [21].

Поскольку из эксперимента известно значение изобарной теплоемкости, а расчетные значения получены для изохорной теплоемкости, для сравнения теории и экспе-

римента учитывалась разность C_p и C_V по известному термодинамическому соотношению

$$C_p - C_V = \beta^2 T V_m / K_T, \quad (3)$$

где β — температурный коэффициент объемного расширения (K^{-1}), V_m — молярный объем (m^3/mol), K_T — изотермическая сжимаемость (Pa^{-1}). Значения β и K_T взяты из [22].

Разность $C_p - C_V$ составляет $0.15 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ при температуре 300 К.

Результаты вычислений показывают (табл. 2, 3), что этот набор межатомных потенциалов хорошо воспро-

Таблица 4. Параметры набора межатомных потенциалов Букингема, использованного при моделировании соединения YbPO_4 (заряды на атомах: $q(\text{Yb}) = 1.4 e_0$, $q(\text{P}) = 3.2 e_0$, $q(\text{O}) = -1.15 e_0$)

Связь	A, eV	$\rho, \text{\AA}$	$C, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$	$R_{\text{max}}, \text{\AA}$
Yb–O	11 716.219	0.251 405	260.2168	10.0
O–O	1388.77	0.358 676	175.0	10.0
P–O	9034.208	0.192 64	19.88	10.0

Таблица 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для потенциала, использованного при моделировании соединения YbPO_4

Параметр	Эксперимент	Расчет	$\Delta, \%$
$a, \text{\AA}$	6.809	6.700	–1.599
$c, \text{\AA}$	5.964	6.131	2.807
$d(\text{P–O}), \text{\AA}$	1.53	1.52	–0.78
$d(\text{Yb–O}_1), \text{\AA}$	2.27	2.23	–1.70
$d(\text{Yb–O}_2), \text{\AA}$	2.36	2.45	3.98
C_{11}, GPa	292.00	318.44	9.06
C_{33}, GPa	315.00	298.48	–5.24
C_{44}, GPa	87.00	70.87	–18.54
C_{66}, GPa	35.00	35.99	2.83
$S_{298}, \text{J/K} \cdot \text{mol}$	99.74	96.72	–3.03
$C_{298}, \text{J/K} \cdot \text{mol}$	100.00	94.91	–5.09

изводит структурные параметры, удовлетворительно — упругие постоянные (кроме постоянной упругости C_{11}), но плохо — термодинамические свойства, модуль сжатия K и модуль сдвига G . В связи с этим был проведен поиск набора межатомных потенциалов, который лучше бы воспроизводил термодинамические и упругие характеристики монацита. Ввиду небольшого количества попыток моделирования структур фосфатов был опробован набор межатомных потенциалов, разработанный для алюмофосфатов [23].

Этот набор отличается от предыдущего тем, что параметры потенциалов были найдены с помощью квантово-химических расчетов малого фрагмента H_4AlO_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 (табл. 1).

Результаты таких вычислений показывают (табл. 2, 3), что набор межатомных потенциалов „Monazite 2“ хорошо воспроизводит структурные параметры и неплохо термодинамические и упругие свойства соединения.

Для воспроизведения свойств ортофосфата 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 (табл. 5), что этот набор межатомных потенциалов хорошо воспроизводит структурные параметры и неплохо упругие постоянные и термодинамические свойства.

В качестве ядра отдачи для нанофрагментов ортофосфатов (около 5 млн атомов, размеры фрагмента структуры $400 \times 400 \times 400 \text{\AA}$) использовался атом тория с энергией 30 keV. Энергии атомов отдачи были выбраны таким образом, чтобы каскад смещенных атомов находился в центральной части фрагмента структуры.

4. Результаты и их обсуждение

Движение первично выбитого атома приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются из положений равновесия, начинают движение и в свою очередь смещают другие атомы. Этот этап можно назвать баллистическим [8].

Для сравнения двух потенциалов („Monazite 1“ и „Monazite 2“) была построена зависимость общего количества френкелевских пар (ФП): ФП атомов кислорода, фосфора и лантана — в структуре монацита от времени (рис. 1). Также на этом рисунке приведена зависимость усредненной энергии междоузельных атомов от времени. Горизонтальные стрелки на рисунке указывают на оси, к которым относятся кривые.

Результаты показывают, что баллистический этап наблюдается в интервале от 0 до 1 ps (рис. 1). После этого времени усредненная энергия междоузельных атомов становится сравнимой с энергией атомов в точке плавления $E_{\text{melt}} = (3/2)kT_{\text{melt}} \approx 0.3 \text{ eV}$ [24]. Это означает, что большинство смещенных атомов находится в „расплавленной зоне“ монацита, но энергии этих атомов составляют менее 1 eV. 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

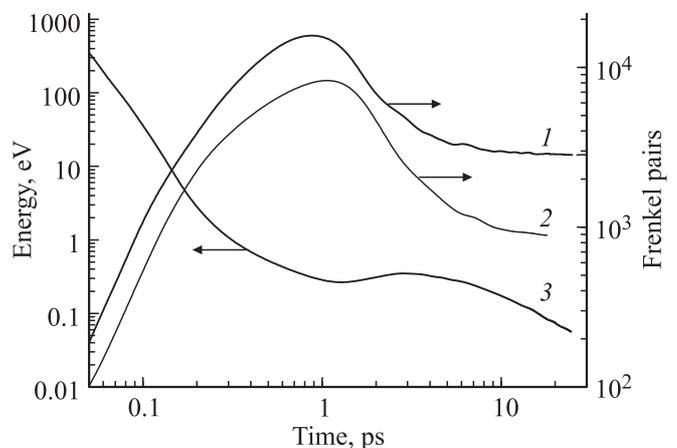


Рис. 1. Общее количество френкелевских пар в монаците для первого „Monazite 1“ (кривая 1) и второго „Monazite 2“ (кривая 2) наборов параметров потенциалов и усредненная энергия междоузельных атомов (кривая 3) как функции времени.

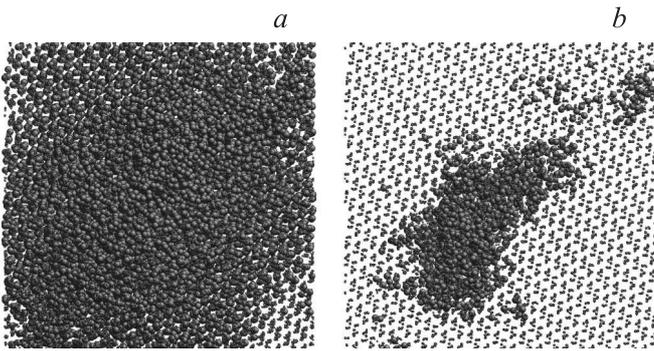


Рис. 2. Фрагмент поврежденной области в моназите в плоскости (101) (потенциал „Monazite 2“). Время $t = 1.3$ ps (a) и 25 ps (b). Размеры фрагмента структуры составляют 80×80 Å.

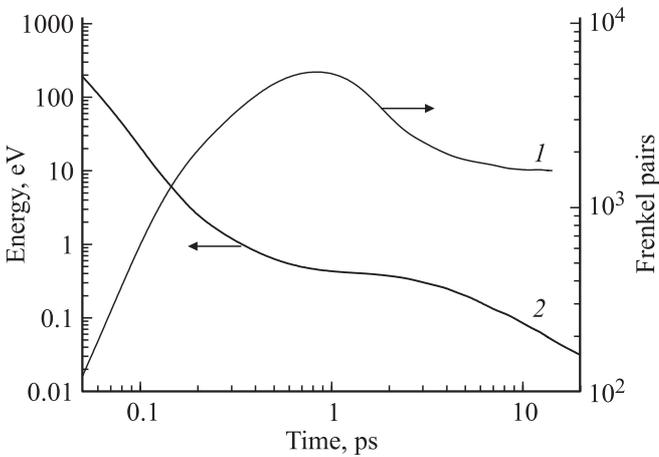


Рис. 3. Общее количество френкелевских пар (кривая 1) и усредненная энергия междоузельных атомов (кривая 2) для соединения YbPO_4 со структурой циркона как функции времени.

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 (табл. 2), также характеризуется заниженными значениями теплопроводности. В этом случае отвод тепла из каскада смещений меньше, а максимальное количество смещенных атомов больше (рис. 1).

После формирования максимального количества ФП (рис. 1, 2) происходит первоначальная релаксация структуры, на протяжении которой большинство междоузельных атомов возвращается в положение равновесия. Полученные результаты показывают (рис. 1), что способность к восстановлению структуры значительно сильнее выражена у структуры, основанной на потенциале „Monazite 2“.

Подобным образом была построена зависимость общего количества ФП (ФП атомов кислорода, фосфора и иттербия) от времени для соединения YbPO_4 со структурой циркона (рис. 3).

Для более детального изучения процессов, которые происходят в каскаде смещенных атомов, были изучены различия в кинетике накопления и рекомбинации дефектов для двух минералов.

Из рис. 4 видно, что после 2.5 ps усредненная энергия междоузельных атомов для LaPO_4 становится выше, чем для соединения YbPO_4 . Это согласуется с тем, что после 3 ps прослеживается обратная закономерность для количества междоузельных атомов: количество дефектов для LaPO_4 меньше, чем для YbPO_4 .

Рассчитанная вероятность „выживания“ ФП атомов кислорода (величина, обратная вероятности их реком-

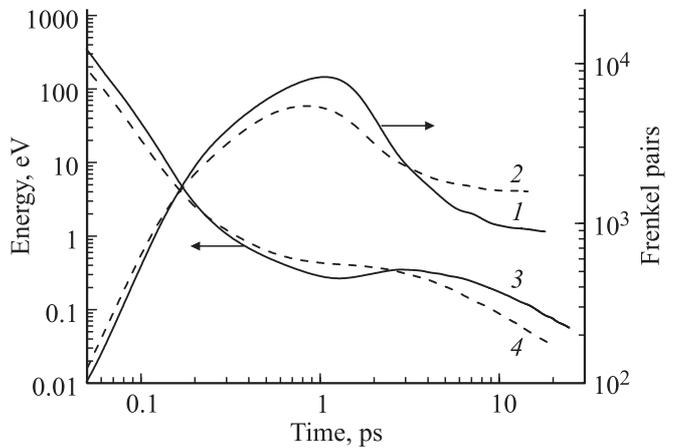


Рис. 4. Общее количество френкелевских пар для LaPO_4 (кривая 1) и YbPO_4 (кривая 2) и усредненная энергия междоузельных атомов для этих соединений (кривые 3 и 4 соответственно) как функции времени.

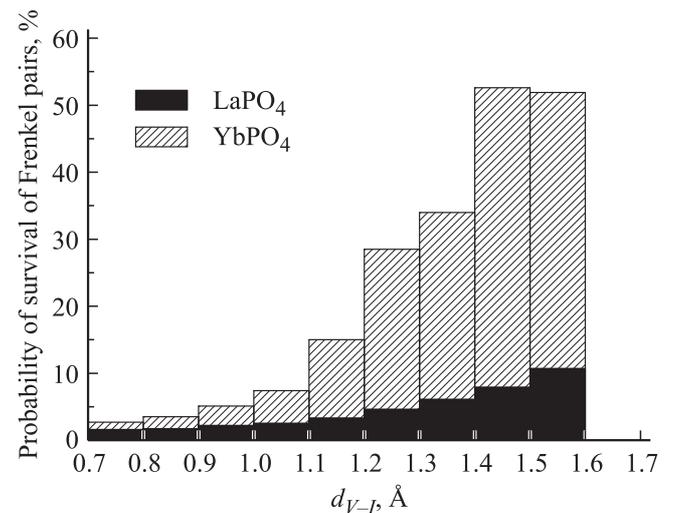


Рис. 5. Зависимость относительного количества френкелевских пар атомов кислорода, остающихся в структуре в конце моделирования, от расстояния между вакансией и смещенным атомом для LaPO_4 и YbPO_4 .

бинации) для изучаемых структур зависит от смещения атомов кислорода: с увеличением расстояния между вакансией и смещенным атомом (d_{V-I}) вероятность рекомбинации ФП понижается (рис. 5). Эти данные также показывают, что вероятность „выживания“ ФП значительно ниже в структуре монацита LaPO_4 , чем в соединении YbPO_4 .

В работе [25] нами был предложен параметр α , который отражает склонность к аморфизации минералов под действием радиационного повреждения. Этот параметр характеризует часть энергии выбитого атома, которая расходуется на формирование ФП в каскаде смещенных атомов, и рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{1}{E_{\text{РКА}}} (E_{\text{FP}}(\text{Ln})N_f(\text{Ln}) + E_{\text{FP}}(\text{P})N_f(\text{P}) + E_{\text{FP}}(\text{O})N_f(\text{O})), \quad (4)$$

где $E_{\text{FP}}(\text{Ln})$, $E_{\text{FP}}(\text{P})$, $E_{\text{FP}}(\text{O})$ — энергии ФП атомов Ln , P и O , $N_f(\text{Ln})$, $N_f(\text{P})$, $N_f(\text{O})$ — количество ФП атомов Ln , P и O в конце моделирования, $E_{\text{РКА}}$ — энергия выбитого атома.

Расчеты показывают, что для монацита LaPO_4 параметр составляет 0.39, а для ортофосфата YbPO_4 — около единицы. 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 YbPO_4 и 333 К для монацита LaPO_4 [10].

5. Заключение

Механизмы радиационных разрушений в структуре монацита LaPO_4 и соединении YbPO_4 со структурой циркона в результате альфа-распада под действием ядра отдачи исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Для воспроизведения свойств монацита были использованы два набора межатомных потенциалов. Показано, что заниженные значения теплоемкости и энтропии в случае использования потенциала „Monazite 1“ приводят к значительному накоплению дефектов в каскаде смещенных атомов и неверным результатам МД-моделирования. В случае использования потенциала „Monazite 2“ результаты более реалистичны.

Для воспроизведения свойств ортофосфата со структурой циркона YbPO_4 был использован набор параметров межатомных потенциалов на основе потенциала для LaPO_4 .

Вычислена кинетика накопления и рекомбинации френкелевских пар в каскаде смещенных атомов после прохождения в структуре монацита первично выбитого атома тория с энергией 30 keV.

На начальном этапе формирования каскада смещений (баллистический этап, $t = 0-1$ ps) движение первично выбитого атома приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются из положений

равновесия, начинают движение и в свою очередь смещают другие атомы.

После этого времени (начало „теплового этапа“) энергия большинства междоузельных атомов составляет менее 1 eV. Такие атомы не смещают другие атомы, а рассеивают свою энергию по всему каскаду смещений. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров PO_4 в структуре ортофосфатов, 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 d_{V-I} .

Результаты моделирования исследуемых структур показывают, что скорость уменьшения энергии междоузельных атомов E_{int} влияет на скорость рекомбинации дефектов (при более плавном уменьшении E_{int} скорость рекомбинации выше). В частности, после 3 ps усредненная энергия междоузельных атомов и скорость рекомбинации дефектов для LaPO_4 становится выше, чем в случае соединения YbPO_4 .

Результаты моделирования также показывают, что вероятность „выживания“ ФП значительно ниже в структуре монацита LaPO_4 , чем в соединении YbPO_4 : для расстояния $d_{V-I} = 1 \text{ \AA}$ они различаются в 3 раза, а для расстояния 1.4 \AA уже в 6 раз.

Введен параметр, который отражает склонность к аморфизации минералов под действием радиационного повреждения. Он характеризует часть энергии выбитого атома, которая расходуется на формирование ФП в каскаде смещенных атомов. Результаты показывают, что для монацита LaPO_4 этот параметр составляет 0.39, а для ортофосфата YbPO_4 — около единицы. Это согласуется с экспериментальными данными (критическая температура аморфизации T_c составляет 570 К для соединения YbPO_4 и 333 К для монацита LaPO_4).

Полученные результаты показывают, что одним из главных факторов, определяющих радиационную устойчивость ортофосфатов LnPO_4 , является тип структуры. Соединения со структурой монацита являются более радиационно устойчивыми, чем соединения со структурой циркона. Более высокая радиационная устойчивость монацита LaPO_4 по сравнению с соединением YbPO_4 , по-видимому, также связана с более длительной релаксацией структуры монацита.

Результаты данного исследования могут быть использованы при решении как фундаментальных, так и прикладных задач, связанных с изоляцией и захоронением высокоактивных радиоактивных отходов, в частности для оценки радиационной устойчивости ортофосфатных матриц, предложенных для утилизации отходов. С помощью проведенного компьютерного моделирования можно анализировать и прогнозировать поведение матриц при радиационных воздействиях. Полученные

результаты способствуют экономии временных и финансовых ресурсов и в конечном счете выбору наиболее подходящей матрицы.

Список литературы

- [1] Nuclear power reactors in the World. Reference data series N 2. IAEA, Vienna (2010). P. 77.
- [2] R.C. Ewing, W. Lutze, W.J. Weber. *J. Mater. Res.* **10**, 243 (1995).
- [3] B.C. Chakoumakos, T. Murakami, G.R. Lumpkin, R.C. Ewing. *Science* **236**, 1556 (1987).
- [4] T. Murakami, B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing, G.R. Lumpkin, W.J. Weber. *Am. Mineral.* **76**, 1510 (1991).
- [5] W.J. Weber, R.C. Ewing, L.-M. Wang. *J. Mater. Res.* **9**, 688 (1994).
- [6] A.P. Shpak, A.E. Grechanovsky, A.S. Lytovchenko, G.V. Legkova, S.Yu. Sayenko. *J. Nucl. Mater.* **347**, 73 (2005).
- [7] R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard. *Progr. Nucl. Energy* **29**, 63 (1995).
- [8] А.Е. Гречановский. Радиационная устойчивость природных и искусственных минеральных матриц для долговременной и экологически безопасной утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. Логос, Киев (2012). 128 с.
- [9] M.T. Robinson. *J. Nucl. Mater.* **216**, 1 (1994).
- [10] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing. *Phys. Rev. B* **56**, 13 805 (1997).
- [11] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano. *Am. Mineral.* **80**, 21 (1995).
- [12] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, L.A. Boatner. *Inorgan. Chim. Acta* **174**, 155 (1990).
- [13] D.F. Mullica, D.A. Grossie, L.A. Boatner. *J. Solid State Chem.* **58**, 71 (1985).
- [14] A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, R.C. Ewing. *Phys. Rev. B* **59**, 3981 (1999).
- [15] В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. ГЕОС, М. (2012). 448 с.
- [16] K. Trachenko, J.M. Pruneda, E. Artacho, M.T. Dove. *Phys. Rev. B* **71**, 184 104 (2005).
- [17] I.T. Todorov, W. Smith. *Phil. Trans. Royal Soc. A* **362**, 1835 (2004).
- [18] J.A.L. Rabone, N.H. de Leeuw. *J. Comp. Chem.* **27**, 253 (2006).
- [19] J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051 902 (2005).
- [20] P.E.D. Morgan, D.B. Marshall. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1553 (1995).
- [21] K.S. Gavrichev, M.A. Ryumin, A.V. Tyurin, V.M. Gurevich, L.N. Komissarova. *Thermochim. Acta* **474**, 47 (2008).
- [22] P. Mogilevsky, E.B. Zaretsky, T.A. Parthasarathy, F. Meisenkothen. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 691 (2006).
- [23] G.J. Kramer, N.P. Farragher, B.W.H. van Beest, R.A. van Santen. *Phys. Rev. B* **43**, 5068 (1991).
- [24] Y. Hikichi, T. Nomura. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 252 (1987).
- [25] В.С. Урусов, А.Е. Гречановский, Н.Н. Еремин. Геология руд месторождений **54**, 472 (2012).