

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт
Кафедра технической физики

На правах рукописи

СЕИТОВ ДАСТАН

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И МАССОПЕРЕНОСА В
НАНОКРИСТАЛЛАХ ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
Купряжкин А.Я.
доктор физико-математических
наук, профессор

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение	6
1. Молекулярно-динамическая модель высокоэнергетических процессов в кристаллах (U,Pu,Th)O₂.....	15
1.1. Уравнения движения частиц.....	15
1.1.1. Интегрирование уравнений движения.....	15
1.1.2. Шаг интегрирования	16
1.1.3. Граничные условия	19
1.2. Методика моделирования	20
1.2.1. Модельные нанокристаллы.....	20
1.2.2. Производительность моделирования	21
1.2.3. Расчет коэффициента диффузии	22
1.3. Потенциалы взаимодействия	24
1.3.1. Взаимодействие собственных ионов.....	24
1.3.2. Потенциалы взаимодействия атома гелия с окружением в диоксидах урана и плутония	30
1.4. Выводы	37
2. Моделирование самодиффузии собственных ионов в нанокристаллах оксидного топлива	38
2.1. Диффузия катионов урана и плутония в объеме нанокристаллов (U,Pu)O ₂	38
2.1.1. Современное состояние проблемы.....	38
2.1.2. Методика расчёта коэффициента диффузии катионов в объеме нанокристалла.....	40
2.1.3. Коэффициенты и механизмы диффузии	42
2.2. Диффузия катионов тория в объеме нанокристаллов ThO ₂	47
2.2.1. Актуальность исследования.....	47
2.2.2. Молекулярно-динамическая модель	47
2.2.3. Механизм диффузии тория в присутствии катионной вакансии... ..	49
2.3. Диффузия кислорода в гипостехиометрическом диоксиде урана UO _{2-x}	54
2.3.1. Актуальность исследования	54
2.3.2. Молекулярно-динамическая модель	55
2.3.3. Особенности диффузии кислорода в модельных нанокристаллах	57

2.3.4. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от стехиометрии	59
2.3.5. Выводы	62
3. Моделирование диффузии гелия и криптона в диоксиде урана	64
3.1. Диффузия гелия в UO_2	64
3.2. Диффузия криптона в UO_2	67
3.2.1. Актуальность исследования	67
3.2.2. Методика моделирования	68
3.2.3. Механизм миграции атома криптона	70
3.3. Выводы	75
4. Воздействие баллистических каскадов столкновений на пузырьки ксенона и гелия в кристаллах PuO_2. Молекулярно-динамическое моделирование	76
4.1. Современное состояние проблемы	76
4.2. Методика моделирования	80
4.2.1. Модельная система	80
4.2.2. Взаимодействие атомов ксенона с окружением	82
4.3. Обсуждение результатов	83
4.3.1. Энергия пузырьков, взаимодействовавших с баллистическим каскадом	83
4.3.2. Перерастворение ксенона и гелия	88
4.3.3. Влияние пузырьков на форму поля деформации, создаваемого баллистическим каскадом	93
4.3.4. Пороговые энергии смещения атома ксенона	94
4.4. Выводы	96
5. Выход вещества с поверхности кристаллов PuO_2 под воздействием баллистических каскадов столкновений	97
5.1. Введение	97
5.2. Методика моделирования	99
5.3. Пороговая энергия смещения кислорода	99
5.4. Взаимодействие баллистических каскадов столкновений с поверхностью кристаллитов кубической формы	101
5.4.1. Характер взаимодействия баллистических каскадов с поверхностью	101
5.4.2. Распределение распыленных кластеров по размерам	103

5.5. Взаимодействие баллистических каскадов с поверхностью нанокристаллов октаэдрической формы.....	106
5.5.1. Особенности модельной системы	106
5.5.2. Результаты моделирования.....	109
5.6. Выводы	112
Заключение.....	113
Список литературы	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a — постоянная решетки кристалла;
- $\langle a^2 \rangle$ — средний квадрат смещения частиц в процессе диффузии;
- D — коэффициент диффузии газа в кристалле;
- E_A — энергия активации диффузии собственных ионов и атомов радиогенных газов;
- E_d — пороговая энергия смещения частиц в кристалле;
- e — элементарный заряд;
- F_j^i — i -я компонента вектора результирующей силы, действующей на частицу под номером j ;
- K_E — константа закона Кулона;
- L — период граничных условий при моделировании кристаллов;
- N — количество частиц в непосредственно моделируемой области кристалла;
- R — расстояние между взаимодействующими частицами;
- R_m — положение минимума парного потенциала взаимодействия;
- T — абсолютная температура;
- U_{ij} — парный потенциал взаимодействия частиц под номерами i, j ;
- k — постоянная Больцмана;
- m — масса атома или иона;
- n — числовая концентрация частиц;
- q_i — эффективный заряд i -го иона в модельном кристалле;
- $\vec{r}_i$ — вектор координат i -й частицы;
- t — модельное время в ходе вычислительного эксперимента;
- v_j^i — i -я компонента вектора скорости частицы под номером j ;
- Z_i — заряд ядра атома (иона) под номером i ;
- ε — глубина минимума парного потенциала взаимодействия;
- σ — положение нуля парного потенциала взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы

Устойчивое развитие ядерной энергетики требует решения таких задач, как воспроизводство делящихся изотопов, замыкание ядерного топливного цикла, увеличение продолжительности кампании реакторов до перезагрузки топлива с целью минимизации производства высокоактивных отходов.

Коммерческие ядерные реакторы, сжигающие в основном U-235, расходуют лишь около 1% природного урана, так что разведанных запасов урана, при современном объеме потребления, достаточно всего на 120 лет. Альтернативные топливные циклы на базе смесей UO_2 , PuO_2 и ThO_2 в реакторах-размножителях (на тепловых нейтронах в присутствии тория, либо на быстрых нейтронах в его отсутствие) позволяют продлить жизнь ядерной энергетики до нескольких тысяч лет. Необходимость обеспечения надёжности и безопасности атомных станций предъявляет к топливу такие требования, как устойчивость к высоким температурам и давлениям при облучении в реакторе, удержание радиогенных газов в кристаллическом объёме, минимальное распухание, стабильность теплофизических, транспортных и механических характеристик при эксплуатации. Во всем мире возобновлён интерес к оксидам как к возможному ядерному топливу для высокотемпературных реакторов с газовым охлаждением, а также для быстрых реакторов со свинцовым, натриевым и гелиевым теплоносителями, и даже космических энергетических реакторов [1-5].

Основной причиной возможной деградации характеристик топлива под воздействием нейтронного облучения являются радиационно-стимулированные процессы, такие как разрушение кристаллической решетки баллистическими каскадами столкновений и тепловыми всплесками, накопление радиогенных газов и других продуктов ядерного распада, изменение стехиометрии кристаллов топлива, структуры и размеров зерна [6-14].

Образование газовых включений в кристаллах топлива ядерных реакторов может приводить к деградации его физических характеристик

(охрупчиванию, понижению теплопроводности), а также является одним из механизмов радиационного набухания топлива, опасного из-за возможности возникновения механического контакта с оболочкой тепловыделяющего элемента. Выход радиогенных газов из топлива увеличивает давление под оболочкой. В аварийных условиях (возрастание реактивности, потеря теплоносителя) возможно фрагментация топлива, обусловленная резким расширением газа, содержащегося в закрытых пузырьках или порах.

Известно, что вакансионные полости и газовые пузырьки, существующие в объёме кристаллов ядерного топлива (включая UO_2 и PuO_2) представляют собой «ловушки», препятствующие миграции атомов радиогенных газов на границы зёрен и поверхность кристалла. Основным механизмом, обеспечивающим перерастворение захваченных атомов в объём кристаллической решётки, считается взаимодействие пузырьков с быстрыми частицами продуктами ядерных реакций, а также с каскадами столкновений, возникающими при прохождении таких частиц через кристалл. Представляет интерес изучение как процесса разрушения пузырьков, так и диффузии одиночных атомов газа через объём кристаллов топлива.

Сложность и совместное протекание радиационно-стимулированных процессов затрудняют определение их характеристик из экспериментальных данных, чем обусловлена необходимость вычислительного моделирования, позволяющего разделять различные процессы, в подробностях изучать их механизмы и взаимное влияние.

Максимальной детализации изучаемых модельных систем позволяют добиваться квантово-химические расчёты из первых принципов [15-17]. Тем не менее, производительность таких расчётов очень ограничена. Остаётся актуальным дополнение первопринципного моделирования классической молекулярной динамикой. Классическая молекулярная динамика, благодаря высокой производительности моделирования, позволяет изучать принципиально большие системы и длительные процессы. Количественная

точность в данном случае может быть обеспечена эмпирическими потенциалами взаимодействия, основанными на экспериментальных данных.

Степень разработанности темы

Работы по вычислительному моделированию кристаллов оксидного ядерного топлива (U,Pu,Th)O₂ ведутся с 1970-х годов [9, 11, 17-28]. Изучены теплофизические, механические и диэлектрические характеристики [18-20], механизмы разупорядочения кристаллической решетки (такие, как каскады столкновений и тепловые всплески [29-33]), диффузия собственных ионов [8, 34], растворение и перенос примесей [35-36], суперионный переход [37], плавление [38], фазовые переходы при высоких давлениях, структура электронных подсистем, магнитные свойства [15-17]. Существуют работы, посвященные кластерообразованию и явлениям переноса в нестехиометрических кристаллах [39]. Инструментами исследования были как первопринципные расчёты, включая квантовую молекулярную динамику, так и классическое, – статическое и динамическое, – моделирование с использованием эмпирических и расчётных потенциалов взаимодействия [23-25, 8, 40-43].

Вычислительными методами наиболее хорошо изучены (хотя по-прежнему требуют уточнения) свойства кристалла UO₂ в сравнительно упорядоченных состояниях. Однако, под воздействием высокоэнергетических продуктов ядерного распада в кристаллах топлива образуются сильно разупорядоченные области, аккумулируются радиационные повреждения [43]. Процессы такого разупорядочения, как и особенности высокодефектных кристаллов (U,Pu,Th)O₂ изучены фрагментарно, по причине вычислительной ресурсоемкости исследований. Развитие вычислительной техники в предыдущие десятилетия обеспечивало постоянное обновление результатов [29-30], продолжающееся и сегодня.

Цели и задачи

Целью настоящей работы стало получение новых данных о механизмах и количественных характеристиках радиационного разупорядочения, а также

явлений переноса в облученных кристаллах оксидного ядерного топлива $(U,Pu)O_2$ и ThO_2 методом классического молекулярно-динамического моделирования нанокристаллов со свободной поверхностью, изолированных в вакууме. Основными задачами были:

- Создание достоверных молекулярно-динамических моделей нанокристаллов $(U,Pu)O_2$ и ThO_2 .
- Постановка вычислительных экспериментов, позволивших выяснять механизмы и количественные параметры явлений разупорядочения и переноса в модельных нанокристаллах.

Научная новизна

Новизна настоящей работы обусловлена применением высокопроизводительного молекулярно-динамического моделирования, распараллеленного на графических процессорах архитектуры CUDA, в соединении с «нулевыми» граничными условиями, для изучения изолированных нанокристаллов $(U,Pu)O_2$ и ThO_2 , имевших свободную поверхность. В результате:

- Существенно увеличены времена эволюции модельных систем, что позволило расширить температурные диапазоны исследования, отследить новые механизмы массопереноса.
- Рассчитаны коэффициенты диффузии урана и плутония в объёме смешанных оксидов $(U,Pu)O_2$, для температурного диапазона от 2650 К до плавления при 3100 К.
- Рассчитаны коэффициенты диффузии катионов тория в объёме кристалла ThO_2 , для температурного диапазона от 3100 К до плавления при 3600 К. Нижняя граница температурного диапазона впервые находилась за пределами суперионного состояния.
- Получен и описан новый механизм диффузии тория, заключающийся в сложном коллективном движении катионов навстречу вакансии, в котором задействованы их временные смещения в ближайшие к вакансии междоузельные позиции.

- Рассчитаны коэффициенты диффузии кислорода в гипостехиометрическом диоксиде урана UO_{2-x} при $0.0015 \leq x \leq 0.275$. Рассмотрена температура 650 °С, используемая при электрохимическом восстановлении урана. Впервые исследована чувствительность такого расчета к выбору потенциалов взаимодействия.

- Предложены новые потенциалы взаимодействия, позволившие моделировать поведение радиогенных гелия, криптона и ксенона в кристаллах $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ при высоких энергиях частиц в условиях взаимодействия баллистических каскадов столкновений с газовыми пузырьками, при энергиях до 100 кэВ.

- При построении потенциалов гелия и криптона, учтены существующие экспериментальные и расчётные данные о более сильном, чем полагали в предыдущих работах, связывании этих газов в диоксиде урана и структурных аналогах.

- С использованием новых потенциалов, рассчитаны коэффициенты междоузельной диффузии гелия и криптона в UO_2 . Показано, что промежуточными позициями атомов криптона при диффузионных прыжках были анионные вакансии, в отличие от прямой междоузельной диффузии гелия.

- Рассчитаны пороговые энергии смещения ксенона и кислорода в PuO_2 .

- Проведено молекулярно-динамическое моделирование воздействия баллистических каскадов столкновений, вызываемых α -распадом плутония, на ксеноновые, гелиевые и смешанные ксенон-гелиевые пузырьки в PuO_2 . Смешанные ксенон-гелиевые пузырьки исследованы впервые.

- Впервые проведено моделирование взаимодействия приповерхностных баллистических каскадов с поверхностью нанокристаллов PuO_2 , имевших равновесную октаэдрическую форму.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Рассчитанные значения коэффициентов диффузии урана, плутония и тория могут быть использованы для описания явлений переноса в оксидном ядерном топливе при высоких температурах, в суперионном состоянии.

- Рассчитанные коэффициенты диффузии кислорода в гипостехиометрическом UO_{2-x} применимы для совершенствования методик электрохимического восстановления урана из облученного ядерного топлива.

- Предложенные потенциалы взаимодействия радиогенных газов в кристаллах $(\text{U,Pu,Th})\text{O}_2$ применимы для дальнейшего моделирования переноса и перерастворения этих газов в оксидном ядерном топливе.

- Значения коэффициентов диффузии гелия и криптона, новые данные о разрушении ксеноновых, гелиевых и смешанных пузырьков баллистическими каскадами столкновений могут быть использованы для описания явлений, связанных с накоплением и переносом радиогенных газов в оксидном топливе.

- Полученные данные о взаимодействии баллистических каскадов столкновений с поверхностью нанокристаллов PuO_2 могут быть использованы при построении моделей рекристаллизации и преобразования границ зерна в ядерном топливе под воздействием нейтронного облучения.

Методология и методы исследования

Исследование проведено методом классического молекулярно-динамического моделирования с ускорением вычислений на графических процессорах архитектуры CUDA. Использовано оригинальное программное обеспечение.

Положения, выносимые на защиту

- Коэффициенты диффузии урана и плутония в объёме смешанных оксидов $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ при температурах от 2650 К до 3100 К и вакансионном механизме перемещения имеют значения от $2 \cdot 10^{-12}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Вакансионный механизм реализуется движением катионной вакансии с поверхности через объём. Коэффициенты диффузии тория в объёме кристалла ThO_2 при температурах от 3100 К до 3600 К и вакансионном механизме

диффузии имеют значения от $2 \cdot 10^{-12}$ до $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. При этом, катионы навстречу вакансии перемещаются коллективно: смещение одного из катионов в междоузельную позицию рядом с вакансией приводит к диффузионным прыжкам соседних катионов.

- В работе предложены новые потенциалы взаимодействия гелия и криптона с окружением в кристаллах UO_2 и PuO_2 . Учтены экспериментальные и расчетные данные о сильном связывании гелия с многозарядными катионами и криптона с кислородом. Значения коэффициента междоузельной диффузии гелия, рассчитанные с использованием предложенных потенциалов, при температурах от 1600 К до 3025 К находятся в диапазоне от $1.3 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ см²/с, с энергиями активации от 2.2 до 2.7 эВ. Междоузельная диффузия криптона с предложенными потенциалами характеризовалась энергией активации, равной 4.8 эВ. Диффузионные прыжки происходили через анионную вакансию за время порядка 2 пс.

- Воздействие баллистических каскадов столкновений на ксеноновые, гелиевые и смешанные ксенон-гелиевые пузырьки приводило к отрыву отдельных атомов, получавших существенную часть энергии первичной частицы. В отличие от ксенона, гелий диффундировал из пузырька в область, разупорядоченную баллистическим каскадом.

- Приповерхностные баллистические каскады вызывали распыление вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 . От поверхности отрывались как одиночные молекулы, так и кластеры. При энергии первичного ядра отдачи, равной 87.7 кэВ, максимальный размер кластера составил 949 частиц. Картины разрушения поверхностей, образованных плоскостями типа (100) и (111), оказались схожими. При этом, полученные данные указывают на большую устойчивость поверхностей (111) к воздействию баллистических каскадов.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием эмпирических потенциалов взаимодействия, которые воспроизводят широкий спектр свойств реальных кристаллов; физическим поведением модельных

систем; количественным совпадением расчетов с экспериментальными данными там, где прямое сравнение было возможным; совпадением расчетов настоящей работы и других авторов.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и семинарах.

1. Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Молодежь. Наука. Технологии» (МНТК-2017), 18-20 апреля 2017 г., г. Новосибирск, Россия.

2. IV Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2017), 15–19 мая 2017 г., г. Екатеринбург, Россия.

3. VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2019), 20–24 мая 2019 г., г. Екатеринбург, Россия.

4. 20th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20), 19-23 августа 2019 г., Нур-Султан, Казахстан.

5. VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2020), 18–22 мая 2020 г., г. Екатеринбург, Россия.

6. XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», (с международным участием), 21–25 сентября 2020 г., г. Нальчик, Кабардино-Балканская республика.

7. VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2021), 17–21 мая 2021 г., г. Екатеринбург, Россия.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 10 статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав и заключения. В первой главе рассмотрены общие принципы молекулярно-динамического моделирования нанокристаллов оксидного топлива, реализованного в настоящей работе, а также парные потенциалы взаимодействия, предложенные для моделирования. Во второй главе рассмотрена диффузия собственных ионов в кристаллах $(U,Pu)O_2$ и ThO_2 . Третья глава посвящена диффузии радиогенных газов, – гелия и криптона, – в кристалле диоксида урана. В четвертой главе обсуждается взаимодействие баллистических каскадов столкновений с ксеноновыми, гелиевыми и смешанными пузырьками в PuO_2 . В пятой главе рассмотрено распыление вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 под воздействием каскадов столкновений.

Работа выполнена на кафедре технической физики УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Автор рад возможности поблагодарить своего научного руководителя проф. А. Я. Купряжкина, а также доцента кафедры технической физики К. А. Некрасова за помощь при выполнении настоящей работы. Большое значение для автора имело сотрудничество с коллегами по научной группе М. А. Коваленко, С. С. Пицхелаури.

1. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ (U,Pu,Th)O₂

Рассмотрена постановка задачи классического молекулярно-динамического моделирования явлений разупорядочения и переноса в кристаллах оксидного ядерного топлива UO₂, PuO₂, ThO₂ при высоких энергиях частиц, характерных для баллистических каскадов столкновений. Предложены потенциалы взаимодействия, применимые для такого моделирования. В частности, рассмотрено взаимодействие атома гелия с ионами кислорода, урана и плутония в диапазоне от энергии теплового движения до сотен кэВ.

1.1. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ

1.1.1. Интегрирование уравнений движения

Метод молекулярной динамики (МД) реализует моделирование многочастичных систем посредством интегрирования уравнений движения отдельных атомов. Атомы описываются как материальные точки, обладающие массой, находящиеся в поле сил взаимодействия друг с другом, а при необходимости – также и во внешних силовых полях. В настоящей работе методом МД исследованы кристаллы, рассмотренные как совокупность классических частиц.

Движение классических частиц описывали системой обыкновенных дифференциальных уравнений динамики Ньютона. Если расчетная ячейка содержит N атомов, то её состояние полностью характеризуется $6 \cdot N$ переменными: координаты $x_j^i(t)$ задают позиции, а $v_j^i(t) = \dot{x}_j^i(t)$ – скорости частиц. Индексы i и j принимают значения $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, \dots, N$. В приближении парных потенциалов взаимодействия, система уравнений движения имеет вид

$$\begin{cases} \dot{x}_j^i = v_j^i \\ \dot{v}_j^i = m^{-1} F_j^i(t), \end{cases} \quad (1.1)$$

где m – масса частицы,

$$F_j^i(t) = - \sum_{k, k \neq j} \frac{\partial U_{jk}(\|\vec{r}_j(t) - \vec{r}_k(t)\|)}{\partial x_j^i} - \quad (1.2)$$

компоненты силы, $U_{jk}(r)$ – потенциал взаимодействия частиц j и k , зависящий от расстояния r между их центрами. Суммирование в последней формуле распространяется на все атомы расчетной ячейки, а также граничной области.

Для получения конкретных частных решений применяется численное интегрирование конечно-разностных уравнений движения всех частиц модельной системы по времени. В настоящей работе интегрирование проводили методом «с перешагиванием» (leap frog):

$$\begin{cases} \vec{x}_i(t + \Delta t) = \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t, \\ \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \Delta t. \end{cases} \quad (1.3)$$

Здесь i – номер частицы, Δt – шаг интегрирования по времени, t – время от начала интегрирования, $\vec{x}_i(t)$, $\vec{v}_i(t)$, $\vec{F}_i(t)$ – векторы координат и скорости частицы, а также результирующей силы, действующей на частицу i со стороны всех остальных частиц модельной системы; m – масса частицы.

1.1.2. Шаг интегрирования

Одним из условий корректности молекулярно-динамического моделирования является правильность выбора шага интегрирования Δt . Выбор значений шага интегрирования определяются объектом моделирования и характером моделируемого процесса. С одной стороны, он должен быть малым настолько, чтобы обеспечить заданную точность приближения решения системы в конечных разностях к решению системы дифференциальных уравнений. Как правило, шаг выбирают намного меньшим некоторого

характерного для системы времени. С другой стороны, если шаг Δt очень мал, то исследование требуемых интервалов модельного времени может потребовать слишком длительных вычислений.

В простейшем приближении, для выбора шага Δt при моделировании каскада столкновений можно потребовать, чтобы расстояние, которое самая быстрая частица проходит за время Δt , было много меньше, чем минимальное характерное расстояние между частицами:

$$\Delta t \ll \frac{|\vec{x}_j - \vec{x}_i|_{\min}}{|\vec{v}_i|_{\max}}. \quad (1.4)$$

В ряде предыдущих работ, для расчета теплофизических свойств и моделирования процесса самодиффузии в кристаллах UO_2 и PuO_2 использовали шаг $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ с, равный примерно 0.01 периода тепловых колебаний ионов [11, 44-45]. Наше моделирование показало, что при таком шаге нанокристаллы UO_2 могут, при высоких температурах в области суперионного перехода, терять устойчивость. Указанная проблема исчезала при $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15}$ с. Именно такой шаг использовали в настоящей работе для изучения процессов, в которых энергия частиц определялась тепловым движением.

С другой стороны, в высокоэнергетических процессах, – таких, как баллистические каскады столкновений, – процесс взаимодействия ядер отдачи с кристаллической решеткой протекает с большей скоростью, поэтому шаг интегрирования должен быть меньше, чем при расчетах теплофизических характеристик и явлений переноса в условиях теплового движения частиц.

В настоящей работе проведено моделирование баллистических каскадов столкновений, создаваемых ядром отдачи U-235 при альфа-распадах Pu-239 в кристалле PuO_2 . Быстрый атом U-235 сразу после образования имеет энергию 87.7 кэВ, что даёт скорость

$$v_{\max} \approx \sqrt{\frac{2 \cdot 87700 \text{ эВ}}{m_{235}}} \approx 135000 \text{ м / с.} \quad (1.5)$$

С учётом «отталкивающего» взаимодействия, минимальное расстояние сближения быстрого катиона U-235 с анионом кислорода из ближайшей координационной сферы при столкновении составит $\sim 0,125 \text{ \AA}$ (0.0125 нм), так что формулы (1.4) и (1.5) дают условие $\Delta t < 1 \cdot 10^{-16} \text{ с}$. На основании проведенного численного исследования, временной шаг для решения подобных задач в настоящей работе был выбран равным $7.8 \cdot 10^{-17} \text{ с}$. На Рисунке 1.1 показана зависимость от времени полной энергии системы из двух ядер плутония с кулоновским отталкиванием, соответствующим их зарядам $Z = 94e$. Ядра испытывали «лобовое» столкновение с исходной энергией $E_0 = 87.7 \text{ кэВ}$. Столкновение моделировали с шагом $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-17} \text{ с}$. Видно, что погрешность сохранения энергии в ходе столкновения не превышала 0.2% , причём после разлёта ядер первоначальное значение энергии восстанавливалось намного точнее. В дальнейшем, шаг $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-17} \text{ с}$ обеспечил физическое поведение модельных высокоэнергетических систем.

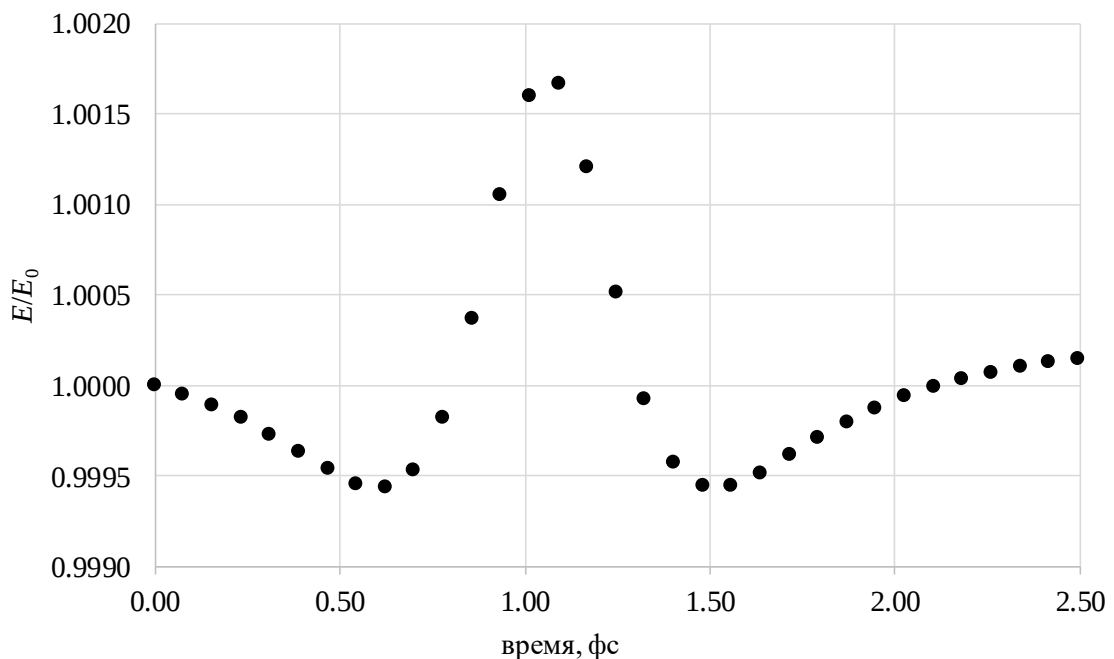


Рисунок 1.1. Относительная энергия системы из двух ядер плутония в процессе модельного «лобового» столкновения. Здесь $E_0 = 87.7 \text{ кэВ}$.

1.1.3. Граничные условия

В молекулярном методе можно выделить следующие основные типы граничных условий:

- 1) «Жесткие» граничные условия, при которых координаты граничных атомов зафиксированы;
- 2) «Гибкие» или подвижные граничные условия, при которых граничным атомам в некоторые периоды разрешается перемещаться во время функционирования модели в соответствии с перераспределением атомов расчетной ячейки;
- 3) Периодические граничные условия (ПГУ);
- 4) «Нулевые» граничные условия (НГУ), при которых модельная система изолирована в вакууме.

Если в некотором из направлений по характеру задачи имеется период полной идентичности, то целесообразно выбрать размер расчетной ячейки в этом направлении, равным периоду идентичности. Последнее позволяет имитировать бесконечно протяженный кристалл в рассматриваемом направлении. Такие периодические являются в известном смысле точными, а не приближенными, в той степени, в какой соблюдается полная идентичность. Размеры периода в выбранном направлении в этом случае должны быть достаточно большими, чтобы обеспечить статичность и пренебречь взаимодействием дефектов в соседних периодических областях.

Периодические граничные условия позволяют моделировать бесконечные кристаллы, избавляться от влияния поверхности. С другой стороны, числовая концентрация дефектов, созданных внутри периодической ячейки, будет равна её обратному объёму. Это может сильно завесить модельную концентрацию дефектов по сравнению с реальностью. Поверхность в МД-моделировании тоже бывает необходима, в частности – как естественный источник вакансий, участвующих в процессах переноса.

Нулевыми граничными условиями (НГУ; кристалл, изолированный в вакууме) моделируется нанокристалл конечных размеров, который «подвешен» в пустоте. Реализация такого моделирования на вычислительном устройстве заключается в том, что этот кристалл и есть вся область моделирования. Нулевые граничные условия могут обеспечивать наиболее строгое моделирование не только нанокристаллов, но также и наноразмерных зёрен в поликристаллических средах. Присутствие поверхности обеспечивает термическую генерацию дефектов Шоттки с частотой, удовлетворяющей параметрам модели.

1.2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.2.1. Модельные нанокристаллы

При расчёте коэффициентов диффузии в диоксидах UO_2 , PuO_2 и ThO_2 , модельными системами в настоящей работе были изолированные в вакууме кристаллиты из 5460, 11628 и 15960 частиц, имевшие форму октаэдров, близкую к равновесной форме нанокристаллов этих оксидов. Наличие свободной поверхности обеспечивало естественный приток катионных вакансий в объём кристалла за счёт образования дефектов Шоттки. Модельные длительности отслеживания эволюции системы достигали 3.5 микросекунды.

В начале вычислительного эксперимента ионы располагали в узлах идеальной решетки, задавали максвелловское распределение скоростей. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат Берендсена [46].

При моделировании каскадов столкновений, модельная система представляла собой изолированный в вакууме кристаллит PuO_2 кубической формы, состоящий из 393216 ионов (Рисунок 1.2). Линейный размер кристаллита составлял 17.3 нм. Для имитации акта альфа-распада в системе создавали быстрый ион урана-235, замещающий один из ионов плутония. Быстрому иону присваивали кинетическую энергию 87.7 кэВ. Направление начальной скорости этого иона отдачи выбиралось отдельно для каждого

вычислительного эксперимента. По мере движения ион отдачи взаимодействовал с окружением и создавал баллистический каскад столкновений.

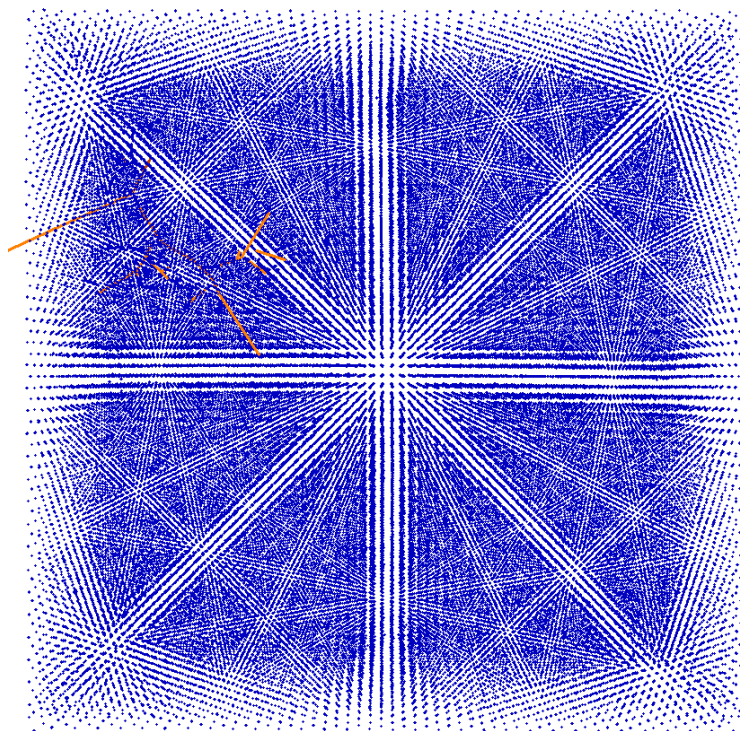


Рисунок 1.2. Модельный кубический кристаллит RuO_2 из 393216 частиц с длиной ребра 17.3 нм. Показаны траектории быстрых частиц в начале образования столкновительного каскада.

1.2.2. Производительность моделирования

Моделирование в настоящей работе требовало высокой производительности вычислений, поскольку при расчёте коэффициентов диффузии длительности вычислительных экспериментов достигали 700 млн. шагов молекулярной динамики, а при моделировании каскадов столкновений на каждом шаге требовался расчёт $1.5 \cdot 10^{11}$ парных сил. Использовали оригинальное программное обеспечение, созданное внутри научной группы. Необходимую производительность обеспечивали распараллеливанием вычислений на графических процессорах (GPU) архитектуры CUDA, таких как NVIDIA GeForce GTX 1080Ti и RTX 2080Ti. Эффективность применения подобных GPU молекулярно-динамического моделирования обсуждалась, например, в работах [48-50].

В случае моделирования систем из 393216 частиц, производительность вычислений полностью определялась графическим процессором, поскольку время расчёта шага молекулярной динамики практически совпадало с длительностью процедуры расчёта сил. При использовании графического процессора RTX 2080Ti (TU 102), с центральным процессором AMD Ryzen 5 5600X, время расчёта одного шага для 393216 частиц, с расчётом всех парных сил, составило $1.5 \cdot 10^{-3}$ с.

Мерой эффективности распараллеливания вычислений мы считаем связь между производительностью и произведением количества ядер CUDA в составе GPU (n) на его тактовую частоту (f). В Таблице 1.3 показаны скорости расчёта нанокристалла из 393216 с использованием ряда графических процессоров архитектуры CUDA. Видно, что при переходе к более современным GPU, производительность моделирования возрастала даже несколько быстрее, чем произведение $n \cdot f$. Это показывает эффективность графических процессоров в качестве инструмента для МД-моделирования.

Таблица 1.1

Производительность моделирования системы из 393216 частиц на
графических процессорах архитектуры CUDA

GPU	Номинальная тактовая частота f , ГГц	Количество ядер CUDA, n	Количество МД-шагов в секунду	<количество шагов> / $(n \cdot f) \cdot 10^5$
RTX 2080 Ti	1545	4352	648.6	9.6
GTX 1080 Ti	1480	3584	377.4	7.1
GTX 780 Ti	876	2880	160.6	6.4
GTX 770	1046	1536	80.3	5.0

1.2.3. Расчет коэффициента диффузии

Уравнение, описывающее анизотропную диффузию в d -мерном пространстве, имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \sum_{i=1}^d D_i \frac{\partial^2 n}{\partial x_i^2}, \quad (1.6)$$

Где $n(x_i, t)$ – плотность числа частиц, $x \equiv x_1$, $y \equiv x_2$, $z \equiv x_3$. Решением этого уравнения, отвечающим начальному условию $x_i(t) = x_i(0) = 0$ для всех N частиц, в бесконечном пространстве является функция

$$n(x_i, t) = AN \exp \left[- \sum_{i=1}^d \left(\frac{x_i^2}{4D_i t} \right) \right], \quad (1.7)$$

где

$$A = \prod_{i=1}^d (4\pi D_i t)^{-1/2}. \quad (1.8)$$

В момент времени t частица будет находиться в точке x_i , ее смещение Δx_i относительно начального положения равно x_i . Тогда, среднеквадратичное смещение вдоль соответствующей декартовой оси составит

$$\langle (\Delta x_i)^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} n(x_i, t) x_i^2 dx_i = 2 \cdot D_i \cdot t. \quad (1.9)$$

Таким образом, для одномерной диффузии коэффициент диффузии даётся соотношением

$$D_i = \frac{1}{2} \frac{\langle (\Delta x_i)^2 \rangle}{t}. \quad (1.10)$$

Если диффузия изотропна ($D_1 = D_2 = D_3 = D$), то коэффициент диффузии можно определить из квадрата длины вектора смещения

$$|\Delta \vec{r}|^2 = \sum_{i=1}^d (\Delta x_i)^2, \quad (1.11)$$

среднее которого оказывается равным

$$\langle |\Delta \vec{r}|^2 \rangle = \sum_{i=1}^d \langle (\Delta x_i)^2 \rangle = 2d \cdot D \cdot t. \quad (1.12)$$

В трёхмерном пространстве получается

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\langle |\Delta \vec{r}|^2 \rangle}{t}. \quad (1.13)$$

Для ансамбля частиц рассчитывают смещения каждой частицы от ее начального положения:

$$\Delta x_{i,j} = x_{i,j}^n - x_{i,j}^0, \quad (1.14)$$

где $x_{i,j}^n$ – i -я компонента координаты j -й частицы в момент времени $t = n \cdot \Delta t$.

Среднеквадратичное смещение принимает вид

$$\langle (\Delta x_i)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle (\Delta x_{i,j})^2 \rangle. \quad (1.15)$$

1.3. ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1.3.1. Взаимодействие собственных ионов

Наибольшую производительность МД-моделирования оксидов актинидов (AcO_2) обеспечивают приближения точечных частиц и парных взаимодействий, которые допускают эффективное использование параллельных вычислений. При этом все структурные и транспортные свойства модели полностью определяются выбранным набором парных потенциалов.

Особенность моделирования баллистических каскадов столкновений состоит в том, что расстояния между ядрами частиц могут становиться значительно меньшими, чем диаметры их электронных оболочек, а энергии взаимодействия – достигать десятков тысяч электрон-вольт. Традиционные эмпирические формы потенциалов $U_{ij}(r)$ (например, потенциалы Букингема, Леннарда-Джонса, «две экспоненты») не обладают достаточной гибкостью для корректного одновременного воспроизведения реальных сил на расстояниях, характерных для кристаллов, и на коротких расстояниях в диапазоне энергий от тысяч электрон-вольт и выше. При исследовании высокоэнергетических столкновений атомных частиц широко используют потенциалы в форме экранированного кулоновского взаимодействия ядер Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL, [51]).

В настоящей работе, взаимодействие собственных ионов в кристаллах UO_2 , PuO_2 и $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ на расстояниях, характерных для кристаллической решётки, описывали посредством парных потенциалов MOX-07, восстановленных в работе [9] из зависимостей постоянной решётки кристаллов UO_2 и PuO_2 от температуры. В дальнейшем, этот набор показал хорошие результаты при расчёте теплофизических и механических свойств, моделировании транспортных явлений, плавления, распространения трещин [52].

Выбор потенциалов MOX-07 в данном исследовании обоснован результатами независимой проверки в работах [20, 31]. В работе [31] было показано физическое поведение потенциалов MOX-07 в высокоэнергетических процессах. Рассчитанные энергии собственного анионного и катионного разупорядочения оказались близкими к полученным с использованием более сложных многочастичных потенциалов Купера в работе [53].

Потенциалы MOX-07, имеющие форму (1.16), учитывают кулоновское взаимодействие эффективных зарядов $q_{i,j}$, валентное отталкивание электронных оболочек с параметрами A_{ij} и B_{ij} , а также дисперсионное притяжение с константой C_{ij} , действующее между анионами кислорода. Отметим, что при восстановлении набора MOX-07, дисперсионное притяжение других пар частиц не учитывали, поскольку ионы кислорода, обладающие наибольшей поляризуемостью, вносят здесь основной вклад, а разделить разные вклады из экспериментальных данных трудно.

$$U_{ij}(R) = K_E \frac{q_i q_j}{R} + A_{ij} e^{-B_{ij} R} - \frac{C_{ij}}{R^6}. \quad (1.16)$$

Параметры потенциалов MOX-07 приведены в Таблице 1.2. Эффективные заряды анионов (кислорода) и катионов (урана, плутония,) в наборе потенциалов MOX-07 равны $-1.37e$ и $+2.74e$, соответственно.

Параметры потенциалов взаимодействия МОХ-07 [8-9]

Параметр	Взаимодействующие частицы			
	$O^{2-}-O^{2-}$	$O^{2-}-U^{4+}$	$O^{2-}-Pu^{4+}$	$(U,Pu)^{4+}-(U,Pu)^{4+}$
$K_E \cdot q_i q_j$, эВ·10 ⁻¹⁰ м	39.5262	-79.0524	-79.0524	158.105
A, эВ	50211.7	873.107	871.790	0.0
B, 10 ¹⁰ м ⁻¹	-5.52001	-2.78385	-2.80788	0.0
C, эВ·10 ⁻⁶⁰ м	74.7961	0.0	0.0	0.0

При моделировании кристалла ThO₂ были использованы совместимые с набором потенциалов МОХ-07 потенциалы взаимодействия, предложенные недавно в работе [55]. Аналогично катионам урана и плутония, валентное взаимодействие катионов тория между собой принимали равным нулю. Потенциал торий – кислород представляли в форме

$$U_{ij}(R) = K_E \frac{q_i q_j}{R} + \exp\{X - Y \cdot R\}, \quad (1.17)$$

где R – расстояние между центрами частиц, $X = 8.075936$, $Y = 3.35 \text{ \AA}^{-1}$ [55]. Фактически, при нулевом дисперсионном притяжении форма (1.7) эквивалентна (1.6). Эффективные заряды анионов (кислорода) и катионов (тория) были такими же, как в наборе МОХ-07: $q_- = -1.37e$, $q_+ = +2.74e$.

При моделировании баллистических каскадов столкновений требовалось воспроизвести как свойства идеальной решетки PuO₂ (в том числе при высоких локальных температурах), так и взаимодействие частиц высоких энергий на коротких расстояниях (менее 1 Å). Для этого потенциалы взаимодействия в настоящей работе были представлены в форме (1.18), которая широко используется для аппроксимации потенциала экранированного кулоновского взаимодействия ZBL [51]:

$$U_{ij}(R_{ij}) = K_E \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + \frac{A_{1,ij} \exp\{-B_{1,ij} \cdot R_{ij}\} + A_{2,ij} \exp\{-B_{2,ij} \cdot R_{ij}\} + A_{3,ij} \exp\{-B_{3,ij} \cdot R_{ij}\}}{R_{ij}}, \quad (1.18)$$

Первым слагаемым здесь является кулоновское взаимодействие эффективных зарядов q_i и q_j частиц i и j на расстоянии R_{ij} , второе соответствует короткодействующему взаимодействию перекрывающихся электронных оболочек.

Сами потенциалы ZBL в настоящей работе, согласно [51], для всех пар частиц рассчитывали в следующей форме:

$$U_{ij}(R_{ij}) = K_E \cdot \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \cdot \Phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1.19)$$

где Z_i и Z_j - атомные номера (заряды ядер) i -й и j -й частиц; Φ_{ij} - функция экранирования, обычно представляемая линейной комбинацией нескольких экспонент:

$$\Phi_{ij}(R_{ij}) = 0.1818e^{-\frac{3.2 \cdot R_{ij}}{a_{ij}}} + 0.5099e^{-\frac{0.9426 \cdot R_{ij}}{a_{ij}}} + 0.2802e^{-\frac{0.4028 \cdot R_{ij}}{a_{ij}}} + 0.2817e^{-\frac{0.2016 \cdot R_{ij}}{a_{ij}}}, \quad (1.20)$$

где a_{ij} - радиус экранирования, который рассчитывался по формуле:

$$a_{ij} = \frac{0.8853 \cdot a_0}{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}}, \quad (1.21)$$

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ радиус первой боровской орбиты.

Потенциалы (1.19) с функцией экранирования (1.20) сами по себе не подходят для моделирования ионных кристаллов методом молекулярной динамики, поскольку не описывают дальнедействующего кулоновского взаимодействия ионов, как и ван-дер-Ваальсовского (дисперсионного) притяжения. Таким образом, они неприменимы для удержания периодической структуры кристалла.

Параметры всех используемых в работе потенциалов (1.18) были оптимизированы для воспроизведения экранированного кулоновского взаимодействия ZBL на расстояниях менее $0.1 \text{ \AA}$. На расстояниях более $1.5 \text{ \AA}$

потенциалы взаимодействия собственных ионов урана, плутония и кислорода совпадали с эмпирическими потенциалами MOX-07 [8-9]. Параметры потенциалов в форме (1.18) для системы (U,Pu)O₂ приведены в Таблице 1.3. Эффективные заряды анионов (кислорода) и катионов (плутония, урана) были равными $-1,37e$ и $+2,74e$, в соответствии с набором потенциалов MOX-07.

Таблица 1.3

Параметры потенциалов взаимодействия в форме (1.18)

Пара	A_1, eV	$B_1, \text{\AA}^{-1}$	$A_2, \text{эВ}$	$B_2, \text{\AA}^{-1}$	$A_3, \text{эВ}$	$B_3, \text{\AA}^{-1}$
Pu⁴⁺-Pu⁴⁺	-279196	2.72788	342248	2.78845	616648	19.8944
Pu⁴⁺-U⁴⁺	-279129	2.72452	342314	2.78519	616594.4	19.8949
U⁴⁺-U⁴⁺	-267360.5	2.71760	2.77834	327926	590506.7	19.8961
Pu⁴⁺-O²⁻	10936.3	4.78581	668.341	2.36829	0	0
U⁴⁺-O²⁻	10658.6	4.76406	673.229	2.34580	0	0
O²⁻-O²⁻	31293.7	3.41130	-8307.46	2.99722	-22966.8	3.70619
Эффективные заряды: $q_- = -1.37e$; $q_+ = +2.74e$						

На расстояниях от 0.1 до 1.5 Å потенциалы (1.18) обеспечивали плавный переход от экранированного кулоновского взаимодействия ZBL к эмпирическим потенциалам MOX-07. Гибкость функции (1.18) в этом диапазоне ограничена, поэтому само наличие плавного перехода мы полагаем косвенным указанием на достоверность эмпирических потенциалов MOX-07 в области относительно высоких энергий. Потенциал $U[\text{O}^{-1.37}-\text{O}^{-1.37}]$ в форме (1.18) оставался в пределах 20 % от потенциала ZBL до расстояния 1.5 Å, где энергия взаимодействия составляла 20 эВ. На больших расстояниях основную роль стало играть кулоновское отталкивание эффективных зарядов анионов. Одновременно, эмпирическое валентное взаимодействие ушло в область отрицательных значений, соответствующих «потенциальной яме». Оба эффекта экранированным кулоновским потенциалом ZBL описаны быть не могли.

Разница между потенциалами катионов $U[\text{Pu}^{+2.74}-\text{Pu}^{+2.74}]$, $U[\text{Pu}^{+2.74}-\text{U}^{+2.74}]$, $U[\text{U}^{+2.74}-\text{U}^{+2.74}]$ и соответствующим ZBL-взаимодействием не превышала 1 % при расстояниях $R_{ij} \leq 0.9 \text{ \AA}$ (и значениях энергии выше 20 кэВ). С увеличением расстояния начинается постепенный переход к кулоновскому отталкиванию эффективных зарядов. Потенциалы $U[\text{Pu}^{+2.74}-\text{O}^{-1.37}]$ и $U[\text{U}^{+2.74}-\text{O}^{-1.37}]$ расходятся с функцией ZBL уже на расстояниях более $0.3 \text{ \AA}$, поскольку энергия взаимодействия ZBL явно завышена по сравнению с потенциалами, требуемыми для моделирования кристалла $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. В то же время, в диапазоне $R_{ij} \leq 1.5 \text{ \AA}$ потенциалы анион-катион (1.18) оставались близкими к соответствующим потенциалам, рассчитанным в данной работе с использованием теории функционала плотности.

Значения параметров приведены в Таблице 1.2 с использованием большого количества значащих цифр, поскольку функция (3) чувствительна к их точным значениям. Ионы имели следующие эффективные заряды: $q^+ = +2.74e$ (катионы плутония и урана), $q^- = -1.37e$ (анионы кислорода).

Потенциалы в форме (1.16) не описывают возможного химического взаимодействия частиц, отличного от кулоновского притяжения эффективных зарядов. Некоторые авторы (в частности, *Yakub et al.* [56], *Basak et al.* [57]) учитывали такое взаимодействие при построении потенциалов для собственных ионов в диоксиде урана. В таком случае возникает дополнительное слагаемое, часто в форме потенциала Морзе «две экспоненты». Тогда, потенциал принимает вид

$$U(R_{ij}) = K_E \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij} R_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} R_{ij}^{-6} + \varepsilon_{ij} \cdot \left(e^{-2\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} - 2e^{-\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} \right). \quad (1.22)$$

В настоящей работе, потенциалы (1.22) использовали для сопоставления с потенциалами MOX-07.

Подробности молекулярно-динамических моделей рассмотрены в соответствующих разделах.

1.3.2. Потенциалы взаимодействия атома гелия с окружением в диоксидах урана и плутония

В связи со сложностью удержания многозарядных ионов в газовой фазе, практически отсутствуют экспериментальные данные по потенциалам взаимодействия нейтральных атомов инертных газов, таких как гелий или ксенон, с многозарядными ионами. Существующие потенциалы взаимодействия, используемые для МД-моделирования переноса гелия, криптона и ксенона в кристаллах диоксидов урана и плутония, рассчитаны из первых принципов и применимы при энергиях взаимодействия ниже 10 эВ. Однако, исследования взаимодействия пузырьков радиогенных газов в ядерном топливе с каскадами столкновений предполагает энергии взаимодействия порядка сотен килоэлектронвольт (и даже выше, если рассматривать каскады, обусловленные делением ядер). Для радиогенных газов в кристаллах UO_2 и PuO_2 общепринятых потенциалов такого типа до сих пор не существует.

В работе [58] (*Grimes et al.*, 1990) методом «погружённого кластера» были рассчитаны потенциалы взаимодействия He в UO_2 , представленные в форме Леннарда-Джонса. Это представление корректно только на средних расстояниях между атомом гелия и ближайшими ионами, характерных для тепловых колебаний решётки. В работе [42] потенциалы He–U и He–O были построены с использованием комбинационных правил [59]: как среднее геометрическое потенциалов He–He, U–U и O–O [58]. При этом, использовались эмпирические потенциалы U–U и O–O [58], восстановленные на базе механических свойств UO_2 при стандартных давлении и температуре. Таким образом, потенциалы [42] так же вряд ли могли описывать высокоэнергетические столкновения.

В настоящей работе предложены «высокоэнергетические» потенциалы для гелия и криптона в диоксидах урана и плутония.

Потенциал He–O²⁻ строили, руководствуясь следующими соображениями:

- Как показывает график на Рисунке 1.3, предложенный в работе [58] (Grimes et al.) потенциал $U[\text{He-O}^{2-}]$ корректен только на расстояниях, превышающих $1.7 \text{ \AA}$, при энергиях взаимодействия до 3 эВ. Указанный диапазон вполне достаточен для моделирования явлений, обусловленных термическим разупорядочением. Однако, в каскадах столкновений энергии взаимодействия частиц могут достигать существенно больших величин, так что потенциал [58] должен быть, по меньшей мере, продолжен в область больших энергий.

- Экспериментальных данных, с которыми можно было бы напрямую сравнивать расчётные потенциалы $U[\text{He-O}^{2-}]$, не существует. Ближайшим аналогом потенциала $U[\text{He-O}^{2-}]$, который можно сравнить с экспериментом, является потенциал изоэлектронной пары He-F^- . Как видно из Рисунка 1.4, предложенный в работе [58] потенциал $U[\text{He-O}^{2-}]$ в области нуля и минимума очень близок к потенциалу $U[\text{He-F}^-]$, рассчитанному методом Dmol [60], что свидетельствует о корректности их сопоставления.

- Поведение экспериментального потенциала $U[\text{He-F}^-]$ [61-62] при энергиях, меньших 0.1 эВ, принципиально расходится с существующими расчётами (Рисунок 1.4). Если расчётные потенциалы имеют нуль и минимум в пределах $2.7 \div 3.2 \text{ \AA}$, то эксперимент даёт положительный потенциал отталкивания примерно до $5 \text{ \AA}$, где (предположительно) формируется минимум глубиной не более $0.001 \text{ \AA}$. Аналогичного поведения можно ожидать и от потенциала $U[\text{He-O}^{2-}]$.

- Таким образом, для построения потенциала $U[\text{He-O}^{2-}]$ в настоящей работе потребовали, чтобы на малых расстояниях (до $0.3 \text{ \AA}$) он совпадал с экранированным потенциалом кулоновского взаимодействия ZBL (Рисунок 1.3).

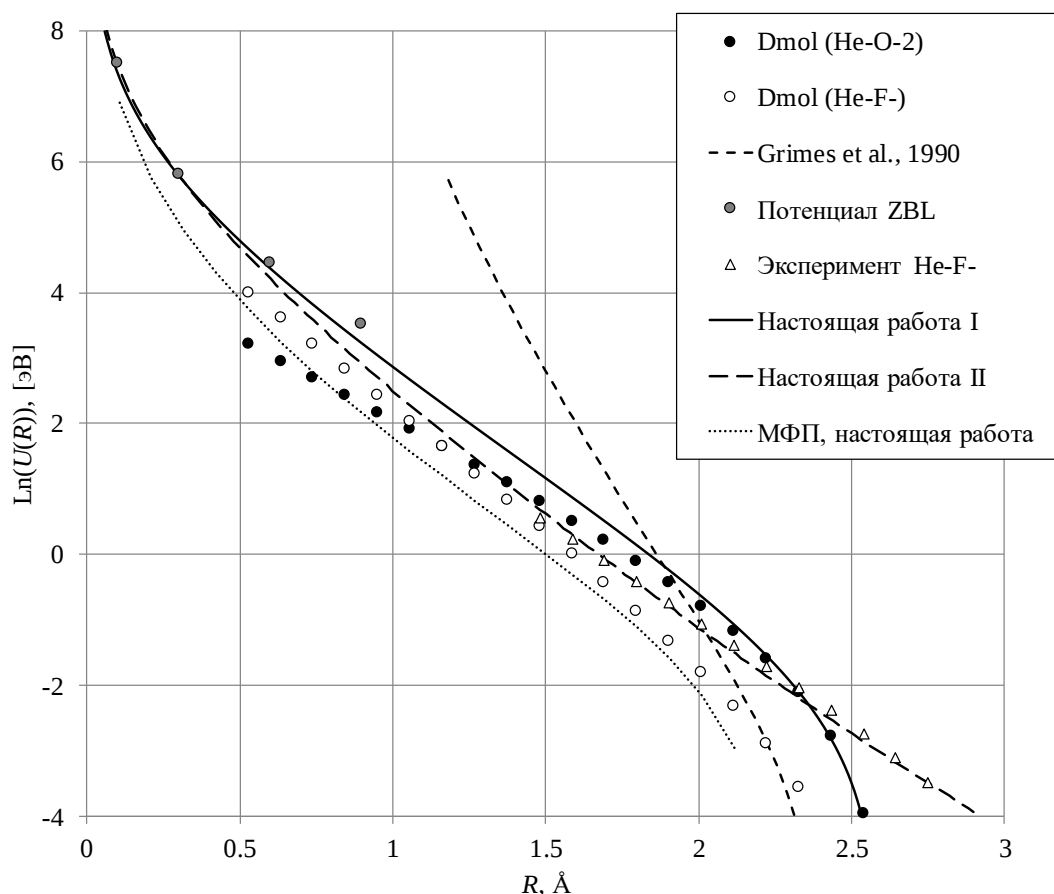


Рисунок 1.3. – Модельные потенциалы взаимодействия гелия с ионами кислорода $U[\text{He-O}^{2-}]$ в области высоких энергий

Для расстояний свыше $2 \text{ \AA}$ и энергий взаимодействия менее 0.1 эВ предложили два варианта потенциала:

- вариант $U[\text{He-O}^{2-} \text{ I}]$, совпадающий с расчётом Dmol (нуль на расстоянии $2.6 \text{ \AA}$, минимум глубиной 0.055 эВ на расстоянии $3.17 \text{ \AA}$);
- вариант $U[\text{He-O}^{2-} \text{ II}]$, совпадающий с экспериментальным потенциалом $U[\text{He-F}^-]$ [62], практически без «потенциальной ямы».

Оба варианта показаны на Рисунках 1.3-1.4. Возможное влияние различия потенциалов $U[\text{He-O}^{2-} \text{ I}]$ и $U[\text{He-O}^{2-} \text{ II}]$ на поведение атомов и пузырьков гелия в оксидном топливе исследовали в дальнейшем посредством МД-моделирования.

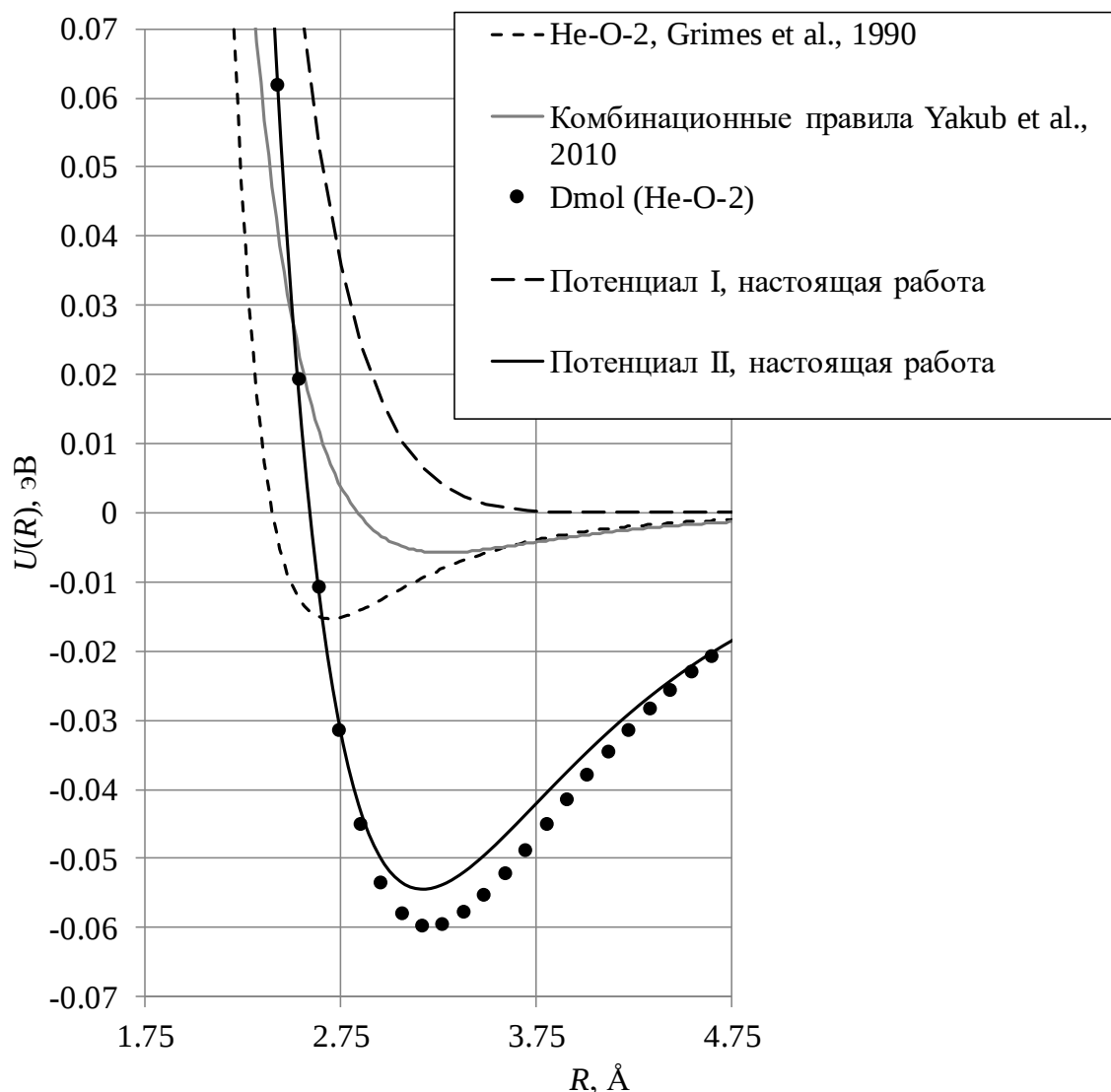


Рисунок 1.4. Потенциалы взаимодействия гелия с ионом кислорода, а также изоэлектронным ионом фтора, на средних расстояниях.

Потенциалы He- U^{4+} и He- Pu^{4+}

Эмпирических потенциалов He- U^{4+} и He- Pu^{4+} нам не известно, расчётный потенциал существует только для системы He- U^{4+} [58]. Метод функционала плотности (МФП) в настоящей работе дал для потенциалов $U[\text{He-}U^{4+}]$ и $U[\text{He-}Pu^{4+}]$ практически одинаковые кривые. Отметим также, что ионы U^{4+} и Pu^{4+} имеют изоэлектронные внешние s и p электронные оболочки (структура $5f^4 6s^2 6p^6$ для Pu^{4+} , $5f^2 6s^2 6p^6$ для U^{4+}), образуют кристаллы UO_2 и PuO_2 одинаковой структуры и близкими постоянными решетки ($5.47 \text{ \AA}$ и $5.40 \text{ \AA}$, соответственно). В рамках настоящей работы не представлялось

возможным получить потенциалы $U[\text{He-U}^{4+}]$ и $U[\text{He-Pu}^{4+}]$, которые были бы достоверно различными. Поэтому, для обеих пар получили и в дальнейшем использовали единственный потенциал $U[\text{He-U}^{4+}, \text{Pu}^{4+}]$. В дальнейшем, для краткости, будем записывать этот потенциал как $U[\text{He-U}^{4+}]$.

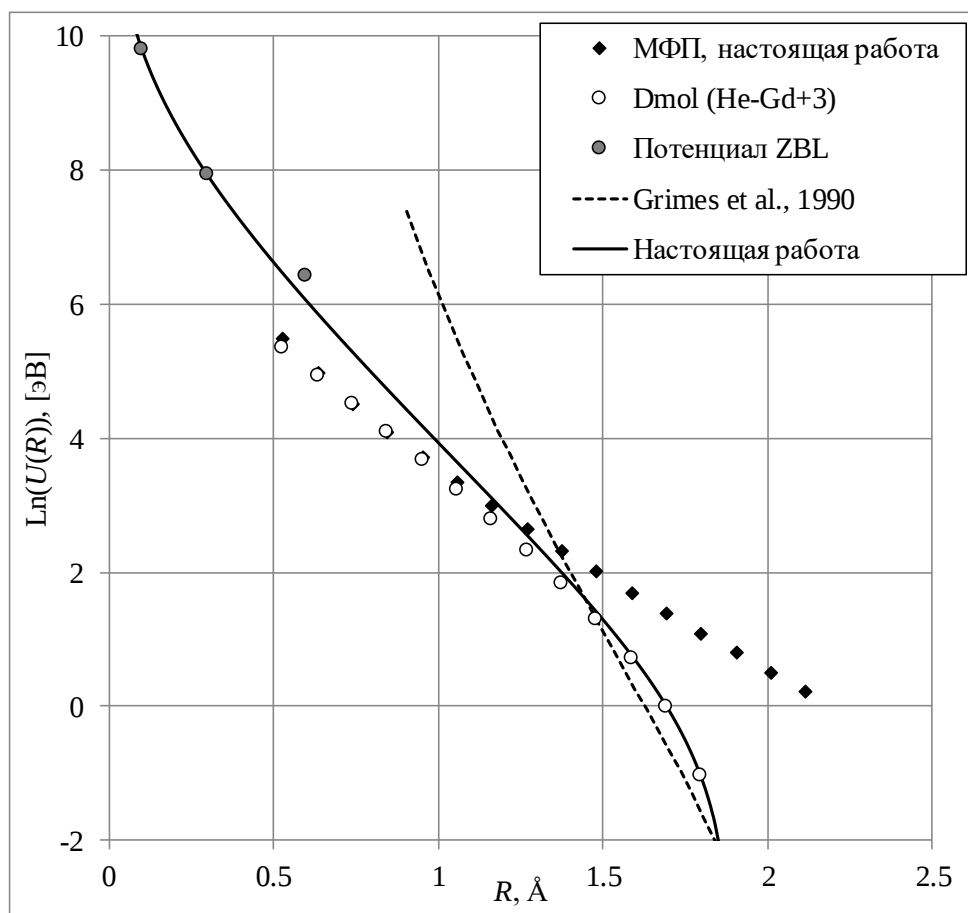


Рисунок 1.5. Потенциалы взаимодействия гелия с ионом урана, а также изoeлектронными ионами при высоких энергиях.

Методика и особенности построения потенциала $U[\text{He-U}^{4+}]$ проиллюстрированы Рисунок 1.5. Видно, что известный потенциал из работы [58] (Grimes et al.) корректен только на расстояниях больше 1.4 Å при энергиях взаимодействия до 10 эВ, поскольку на меньших расстояниях он уходит «вверх» принципиально резче, чем ZBL (1.19) и расчёты методом функционала плотности. При получении этого потенциала, руководствовались следующими соображениями:

• На средних расстояниях потенциал Grimes et al. [58] имеет минимум, однако сравнительно неглубокий (-0.027 эВ). Вместе с тем, существуют экспериментальные данные (см., например, [62]), указывающие на то, что гелий с катионами в кристаллах формирует сравнительно сильные связи, с энергиями до -0.3 эВ на одну парную связь. В диоксидах урана и плутония можно ожидать формирования подобных связей. Образование подобных связей подтверждено расчётом потенциалов взаимодействия гелия с многозарядными ионами Y^{3+} , La^{3+} и Gd^{3+} (изоэлектронными ионам U^{4+} и Pu^{4+} по внешним s и p оболочкам) методом Dmol [60].

• В диапазоне расстояний от $0.5 \text{ \AA}$ до $1.0 \text{ \AA}$ потенциал $U[He-U^{4+}]$, рассчитанный в настоящей работе методом функционала плотности (МФП) практически совпадает с потенциалом $U[He-Gd^{3+}]$, который был получен квантово-химическим методом Dmol [60]. По электронной конфигурации, катион Gd^{3+} сравнительно близок к U^{4+} и Pu^{4+} , поскольку внешняя оболочка атома гадолиния имеет структуру $4f^7 5d^1 6s^2$ (структуры урана и плутония – $5f^3 6d^1 7s^2$, $5f^6 7s^2$, соответственно). Таким образом, за неимением лучшего приближения, на средних расстояниях $1.5 \div 4 \text{ \AA}$ потенциал $U[He-U^{4+}]$ в настоящей работе построили так, чтобы он совпадал с потенциалом $U[He-Gd^{3+}]$, рассчитанным методом Dmol. Отметим, что «слева» от минимума и вплоть до 10 эВ этот потенциал хорошо совпадает с потенциалом $U[He-U^{4+}]$ из работы [58] (Рисунок 1.5).

Таблица 1.4

Параметры потенциалов взаимодействия гелия с ионами в кристаллах PuO_2 , UO_2 , $(U,Pu)O_2$ для МД-моделирования высокоэнергетических процессов

Пара	A_1 , эВ	B_1 , $\text{\AA}^{-1}$	A_2 , эВ	B_2 , $\text{\AA}^{-1}$	A_3 , эВ	B_3 , $\text{\AA}^{-1}$
He-O ²⁻ I	205.609	-2.38802	-2.39227	-0.70172	-0.25842	-0.80359
He-O ²⁻ II	243.0384	-3.01478	0.579238	-1.4302	0.579238	-1.4302
He-U ⁴⁺ , Pu ⁴⁺	2652.986	-3.8917	-8.63079	-0.88878	-0.09702	-0.17113

Для увеличения диапазона применимости, потенциал $U[\text{He-U}^{4+}]$ был в настоящей работе [63] продолжен на расстояния менее $0.5 \text{ \AA}$ потенциалом ZBL. В промежуточной области от $0.5 \text{ \AA}$ до $1.5 \text{ \AA}$ предложенный потенциал обеспечивал плавный переход между расчётом Dmol и функцией ZBL (Рисунок 1.5).

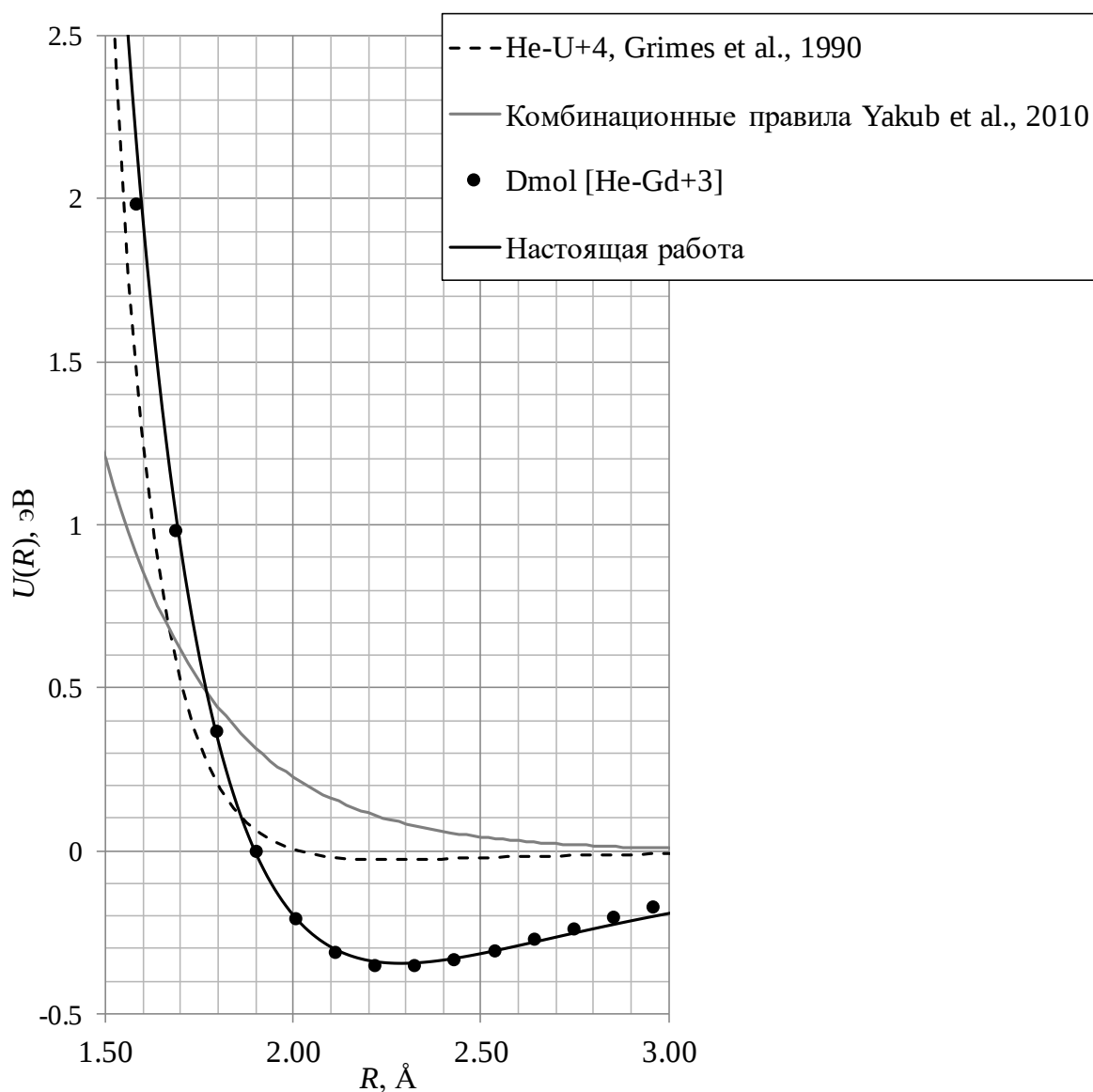


Рисунок 1.6. Потенциалы взаимодействия гелия с ионом урана, а также изoeлектронным ионом гадолиния, на расстояниях, характерных для кристаллической решётки UO_2 .

Предложенные потенциалы $U[\text{He-O}^{2-} \text{ I}]$, $U[\text{He-O}^{2-} \text{ II}]$ и $U[\text{He-U}^{4+}]$, совпадающий с потенциалом $U[\text{He-Pu}^{4+}]$, для молекулярно-динамических расчётов в настоящей работе были представлены функцией (1.18). Параметры приведены в Таблице 1.4.

1.4. Выводы

При моделировании явлений переноса в ионных кристаллах, в том числе кристаллов оксидного топлива UO_2 , PuO_2 и ThO_2 , важно учитывать приток термических катионных вакансий в объём кристалла с поверхности. В настоящей работе модельные кристаллиты имели свободную поверхность, что позволило, при достаточных временах моделирования, обеспечивать равновесную концентрацию вакансий в объёме. Устойчивого состояния самой поверхности достигали использованием нанокристаллов, имевших форму идеального октаэдра с поверхностью, образованной плоскостями типа (111).

Для моделирования баллистических каскадов столкновений с энергией 87.7 кэВ в работе предложены парные потенциалы взаимодействия, на малых расстояниях совпадающие с известным потенциалом экранированного кулоновского отталкивания ядер ZBL. На «средних» расстояниях 1.5 – 4 Å эти же потенциалы воспроизводили свойства реальных кристаллов. Новым результатом является построение потенциалов взаимодействия гелия и криптона с ионами кристаллов UO_2 и PuO_2 , учитывающих экспериментальные и расчётные данные о сильном связывании гелия с многозарядными катионами и криптона с анионами кислорода.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ СОБСТВЕННЫХ ИОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ОКСИДНОГО ТОПЛИВА

Изучена диффузия собственных ионов урана, плутония, тория и кислорода в нанокристаллах $(U,Pu)O_2$, ThO_2 , UO_{2-x} . Установлены механизмы переноса, построены зависимости коэффициентов диффузии от температуры, получены эффективные энергии активации диффузии. Показано определяющее влияние поверхности на перенос катионов в объёме кристалла, осуществляющийся посредством диффузии катионных вакансий с поверхности через объём.

2.1. ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В ОБЪЁМЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $(U,Pu)O_2$

2.1.1. Современное состояние проблемы

Интенсивности таких процессов, как отжиг дефектов, рост зерна, рекристаллизация и крип, связанных с массопереносом массы, в оксидном ядерном топливе определяются скоростью диффузии катионов. Изучение переноса катионов в кристаллах оксидного топлива затруднено их крайне низкой подвижностью. В объёме кристаллической фазы оксидов UO_2 , PuO_2 , $(U,Pu)O_2$ и ThO_2 измеренные коэффициенты диффузии катионов даже при сравнительно высоких температурах 1800–2000 К имели значения от 10^{-15} см²/с [13] до 10^{-17} см²/с [64]. Чувствительность коэффициента диффузии к дефектности и стехиометрии образцов осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Актуально молекулярно-динамическое моделирование миграции катионов в оксидном топливе, позволяющее исследовать этот процесс в известных и контролируемых условиях.

До недавнего времени, молекулярно-динамическое моделирование переноса собственных ионов в объёме кристаллов оксидного ядерного топлива ограничивалось анионной подрешёткой, из-за низкой подвижности катионов. Миграцию катионов рассматривали вблизи поверхности, границ

зёрен, в присутствии дислокаций либо специально созданных дефектов (см., например, обзор [34]).

В работе [65], посвященной межзёренным границам, диффузионные прыжки катионов были зарегистрированы только на расстояниях менее 12 ангстрем (примерно две постоянные решётки) от границы зерна. Коэффициенты диффузии попали в диапазон $10^{-7} - 10^{-9}$ см²/с. Энергия активации диффузии составила 0.8 эВ, что существенно ниже теоретических и экспериментальных оценок энергии активации перемещения катионов в объёме [66-67] и в 4–6 раз ниже, чем энергия активации диффузии, экспериментально измеренная для поликристаллов [64,68]. Поведение ионов обоих типов на границах зерна оказалось подобным жидкой фазе [69-70].

Прямое моделирование диффузии катионов в объёме кристаллов UO₂, PuO₂ и ThO₂ требует высокой производительности расчётов, так что соответствующие работы появились сравнительно недавно [34, 71-73]. В работе [34] методом молекулярной динамики была исследована диффузия катионов в бездефектных стехиометрических нанокристаллах UO₂ со свободной поверхностью, изолированных в вакууме. Разупорядочение по Шоттки возникало в таких кристаллах естественным образом, так что диффузия катионов происходила при равновесной концентрации вакансий. Получены коэффициенты диффузии в диапазоне $5 \cdot 10^{-11}$ см²/с при температурах от плавления до 2900 К, зарегистрированы циклическое перемещение катионов, а также диффузия по вакансиям, приходящим в объём с поверхности.

В работе [73] было проведено молекулярно-динамическое моделирование диффузии катионов в объёме нанокристаллов (U,Pu)O₂, имевших свободную поверхность. Механизмом диффузии модельных кристаллах было движение катионных вакансий с поверхности через объём. Коэффициенты диффузии рассчитаны вплоть до сравнительно низких значений порядка $5 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Получены эффективные энергии активации диффузии около 10 эВ, практически не зависевшие от соотношения урана и плутония. С другой

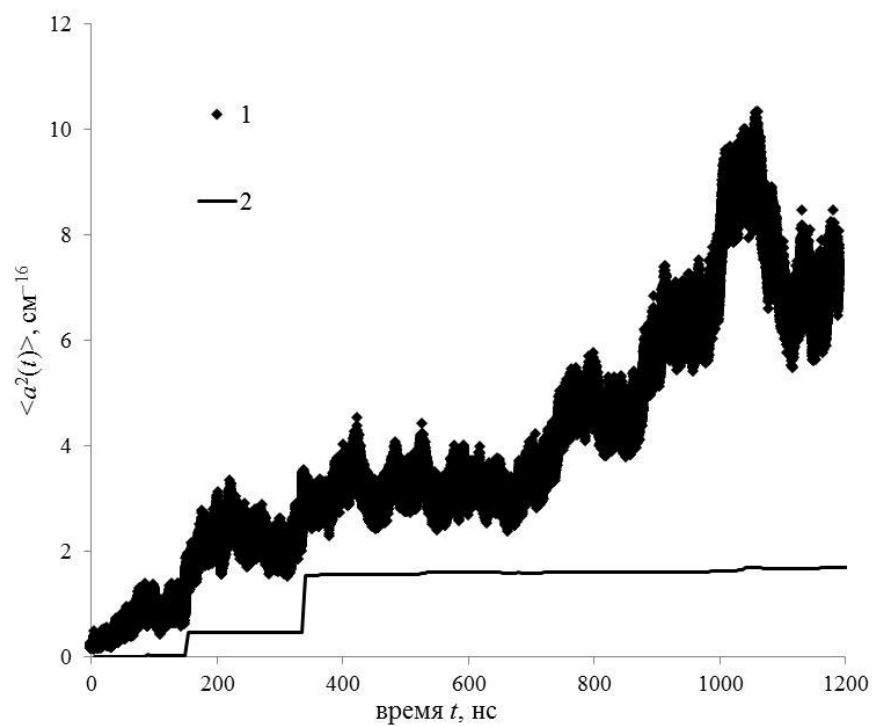
стороны, эти энергии завышены относительно экспериментальной рекомендации [13] (Н. Matzke, 1987), которая для UO_2 составляет 5.6 эВ, при температурах от 1850 К до 2300 К. Изученные температуры находились в диапазоне от плавления до 2600 К, фактически ограниченном областью суперионного состояния. Актуален расчёт коэффициента диффузии катионов в кристаллах оксидного топлива при температурах ниже суперионного перехода, для прямого сравнения с экспериментальными данными.

В настоящей работе методика, аналогичная [34, 73], применена для изучения диффузии катионов в кристаллах PuO_2 , $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ и ThO_2 . Необходимая производительность моделирования обеспечена распараллеливанием критичных вычислений на графических процессорах архитектуры CUDA.

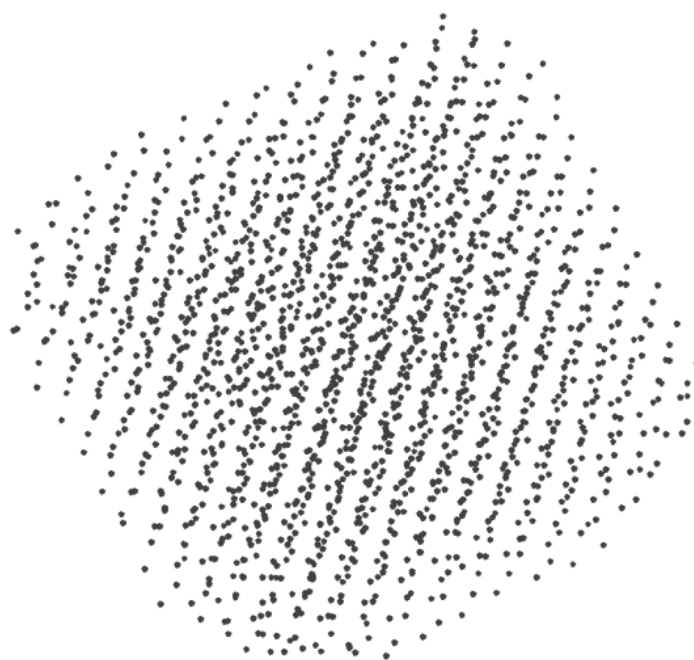
2.1.2. Методика расчёта коэффициента диффузии катионов в объёме нанокристалла

Для изучения диффузии катионов, рассмотрели изолированные в вакууме нанокристаллы PuO_2 и $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ октаэдрической формы из 5460, 11628 и 15960 частиц в диапазоне температур от 2650 до 3100 К. Кристаллы имели свободную поверхность, обеспечивавшую естественное образование дефектов Шоттки, участвовавших в процессе переноса катионов. Взаимодействие ионов в кристаллах PuO_2 и $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ описывали посредством парных потенциалов MOX-07 [8-9], рассмотренных в Главе 1.

Коэффициенты диффузии катионов D определяли из соотношения Эйнштейна $\langle a^2(t) \rangle = 6D \cdot t$, где $\langle a^2(t) \rangle$ - средний квадрат смещения катионов, располагавшихся в объёме кристалла (не ближе, чем в двух постоянных решётки от поверхности), t – время от начала моделирования за вычетом интервала, равного $1 \cdot 10^{-11}$ с, который использовался для установления теплового равновесия. В каждом из вычислительных экспериментов, графики $a^2(t)$ представляли собой ступенчатые функции, отражавшие отдельные диффузионные скачки ионов. Для усреднения значений $\langle a^2(t) \rangle$ использовали порядка 10 вычислительных экспериментов при каждой температуре.



а)



б)

Рисунок 2.1. Влияние вращения катионной подрешетки (U,Pu)O₂ на расчёт среднего квадрата смещения катионов. График 1 – средний квадрат смещения без поправки на поворот; график 2 – средний квадрат смещения с учетом поправки.

Расчет коэффициента диффузии с использованием $\langle a^2(t) \rangle$ чувствителен к вращению модельной системы относительно центра инерции. Такое вращение может возникать, например, как результат накопления вычислительных погрешностей. В настоящей работе на каждом шаге молекулярной динамики применялась процедура коррекции вращения кристаллита как целого. Тем не менее, при больших временах моделирования порядка 100 миллионов шагов (время эволюции системы порядка 10^{-6} с) катионная подрешетка поворачивалась на углы до 10° , как это показано на Рисунке 2.1. Аналогичный эффект наблюдался для UO_2 в работе [34], где было сделано предположение, что он обусловлен встречным вращением катионной и анионной подрешеток. Это возможно, поскольку анионная подрешетка, находясь при температурах выше ~ 2670 К в суперионном состоянии, крайне подвижна. Таким образом, смещения катионов для расчёта функции $\langle a^2(t) \rangle$ и определения D получали, исключая поворот катионной подрешетки. Поправка имела принципиальное значение при температурах ниже 2900 К.

2.1.3. Коэффициенты и механизмы диффузии

Коэффициенты самодиффузии катионов в настоящей работе были рассчитаны для чистого PuO_2 , а также смешанных оксидов $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_2$ и $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$. Значения, полученные для кристаллов из 5460 частиц, показаны на Рисунке 2.2 в сравнении расчётом для диоксида урана, проведенным ранее с потенциалами MOX-07 (4116 частиц) в [34].

В чистом диоксиде плутония, для всего диапазона исследованных температур, коэффициент диффузии катионов описывается зависимостью

$$D[\text{Pu}^{4+}] = (1.90_{-1.88}^{+213}) \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{(10.5 \pm 1) \text{ эВ}}{kT}\right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2.1)$$

В смешанных оксидах $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_2$ и $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$ коэффициенты диффузии катионов хорошо легли на прямую (2.1), значимых различий в настоящей работе не обнаружено. Коэффициенты диффузии урана и плутония в смешанных оксидах, в пределах погрешности, также совпадали.

Значения коэффициента самодиффузии урана из [34] (Рисунок 2.2) лежат несколько ниже прямой (2.1), аппроксимирующей результаты настоящей работы. Вместе с тем, энергии активации диффузии E_D практически одинаковы. Аппроксимация (2.1) даёт для катионов плутония $E_D[\text{Pu}^{4+}] = (10.5 \pm 1)$ эВ, тогда как в работе [34] для диоксида урана получили $E_D[\text{U}^{4+}] = (10.8 \pm 1)$ эВ. Предэкспоненциальные множители обеих зависимостей имеют большую погрешность, в пределах которой их различие статистически незначимо. Для уточнения разницы между коэффициентами диффузии урана и плутония необходимы дополнительные исследования.

В ходе моделирования отслеживали координаты ионов, совершавших диффузионные скачки, что позволило установить основной механизм диффузии катионов. Этот механизм был вакансионным, причём одиночные вакансии стимулировали целые каскады перемещения катионов. Вакансия переходила с поверхности в объём кристалла, что вызывало два совместных процесса:

а) движение катионов по цепочке навстречу вакансии;

б) циклический обмен позициями, в ходе которого один из катионов временно занимал вакантный узел. Пример такого каскада показан на Рисунке 2.3, в проекции на плоскость, перпендикулярную направлению [010].

Регистрировались также выходы катионов в междоузельные позиции, однако при температурах ниже 3000 К они не приводили к диффузионному перемещению катионов.

Известно [20], что коэффициенты диффузии собственных ионов в различных кристаллах одинаковой структуры (в частности, структуры флюорита) можно представить близкими графиками, рассматривая их в зависимости от приведённой обратной температуры $T_{пл}/T$, где $T_{пл}$ – температуры плавления каждого из соединений. Этот подход позволил обобщить результаты, полученные в настоящей работе для нанокристаллов различных размеров (с различными температурами плавления), а также

сопоставить их с данными моделирования при периодических граничных условиях [34] и с экспериментом.

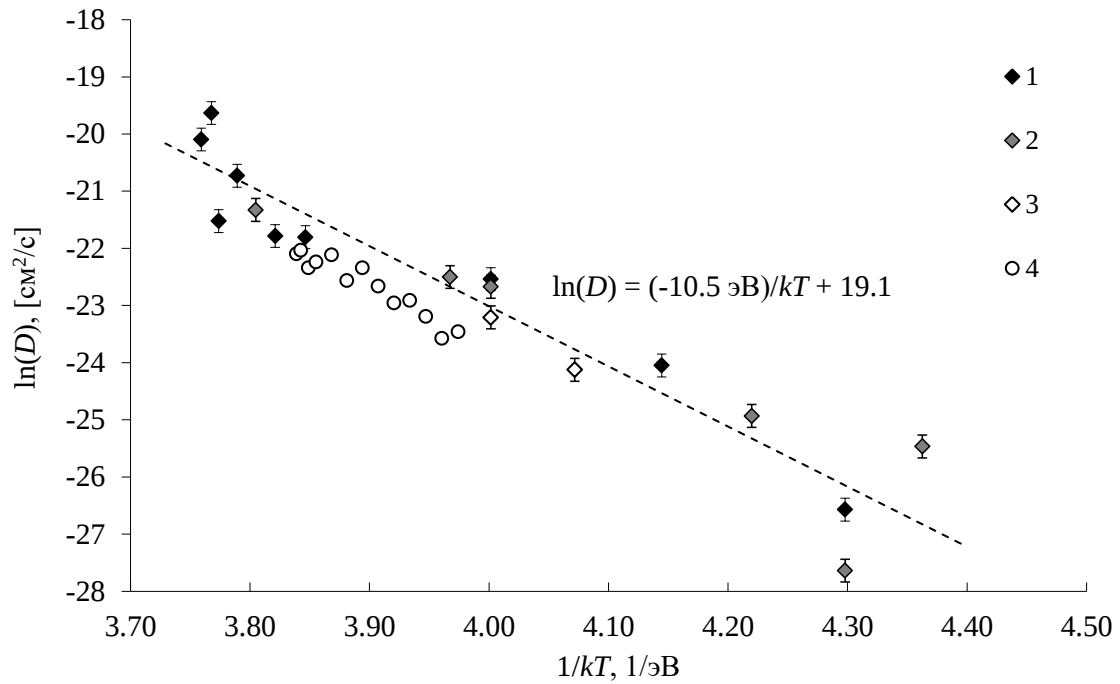


Рисунок 2.2. Коэффициент диффузии катионов в модельных кристаллах $(\text{U,Pu})\text{O}_2$; 1 – PuO_2 , 2 – $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_2$, 3 – $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$, 4 – UO_2 из работы [34].

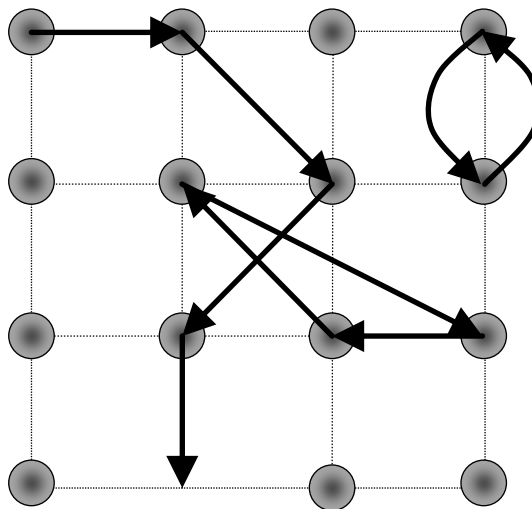


Рисунок 2.3. Траектории диффузионного перемещения катионов в окрестности катионной вакансии.

Такое сопоставление представлено на Рисунке 2.4. Точки 1 здесь соответствуют кристаллам PuO_2 из **11628** ионов, которые плавилась при 3205 K; точки 2 – всей совокупности кристаллов $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ из 5460 частиц (при этом, для кристаллов PuO_2 в настоящей работе получена температура плавления $T_{\text{пл}} = 3100$ K, для кристаллов $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$ $T_{\text{пл}} = 3095$ K, а для $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_2$ $T_{\text{пл}} = 3075$ K), а точка 8 – кристаллу $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$ из 15960 ионов ($T_{\text{пл}} = 3205$ K). Далее, точки 3 – это значения коэффициента самодиффузии катионов в изолированных кристаллах UO_2 (совпадают с точками 4 на Рисунке 2.2), точки 4 – расчёт из работы [34] с периодическими граничными условиями (1500 частиц, $T_{\text{пл}} = 4010$ K). Прямые под номерами 5–6 – это экспериментальные данные [13] и линейная экстраполяция этих данных в область высоких температур; прямая 7 экстраполирует низкотемпературные экспериментальные данные [64]. Экспериментальная оценка температуры плавления PuO_2 , использованная при нормировании температуры, составляет (3017 ± 28) K [74].

Видно, что зависимость $D(T_{\text{пл}}/T)$, полученная в настоящей работе для плутоний-содержащих кристаллов, имеет вблизи плавления излом, который может означать «включение» нового механизма диффузии, с высокой энергией активации. Таким механизмом могло быть френкелевское разупорядочение катионной подрешетки.

При понижении температуры, в диапазоне значений $T_{\text{пл}}/T \in [1.0, 1.05]$, расчетные значения $D(T_{\text{пл}}/T)$ находятся в области, куда можно экстраполировать низкотемпературные экспериментальные данные Матцке [13] (линия 6 на Рисунке 2.4). При дальнейшем понижении температуры, рассчитанные значения коэффициента диффузии отклоняются от указанной экстраполяции «вниз». Как показали предыдущие работы [34], такое отклонение может быть систематической погрешностью, обусловленной тем, что времена моделирования не были достаточными для получения равновесной частоты проникновения вакансий в объём кристалла.

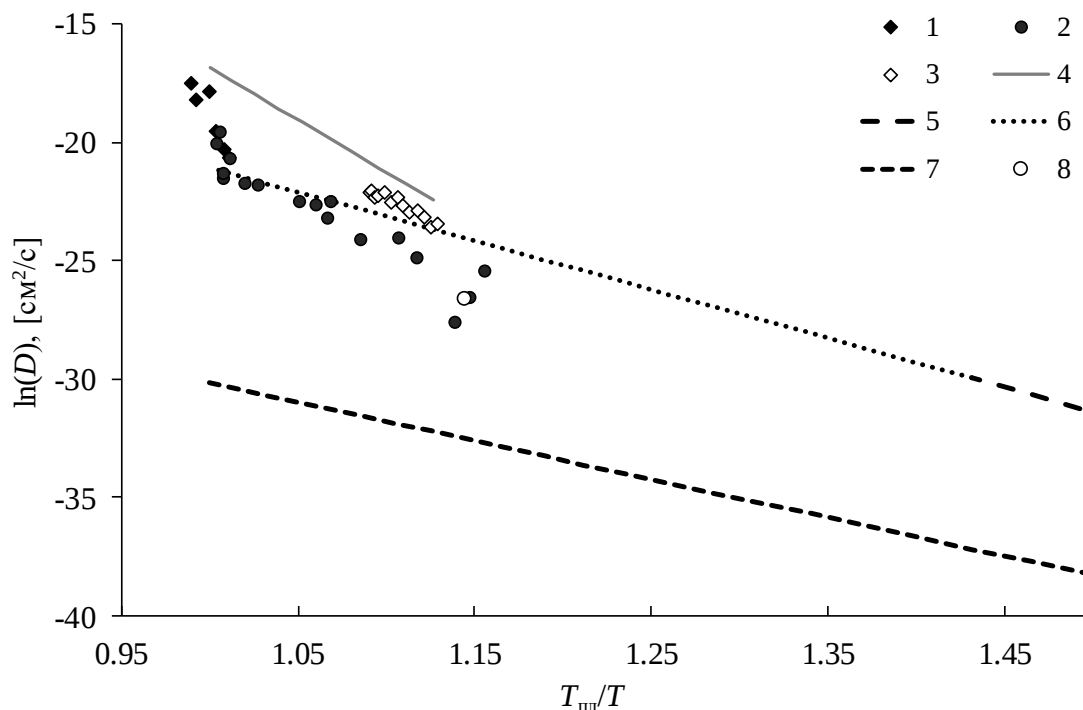


Рисунок 2.4. Коэффициенты диффузии катионов в различных модельных кристаллах $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ и экспериментальные данные. 1 – настоящая работа, кристаллы PuO_2 из 11628 ионов; 2 – настоящая работа, кристаллы PuO_2 из 5460 ионов; 3,4 – расчёты для UO_2 в [34] с «нулевыми» и периодическими граничными условиями; 5 – эксперимент [13]; 6 – экстраполяция экспериментальных данных [13] в область высоких температур; 7 – экстраполяция низкотемпературных экспериментальных данных [64] в область высоких температур; 8 – настоящая работа, кристалл PuO_2 из 15960 ионов.

Экспериментальные зависимости $D(T_{\text{пл}}/T)$ из работ [13] и [64] значительно расходятся по величине коэффициента диффузии, при близких энергиях активации (наклонах прямых). Это может указывать на диффузию с участием «примесных» вакансий, компенсирующих заряд иновалентных включений. В таком случае, расхождение коэффициентов диффузии объяснимо различием концентрации примесей в экспериментальных образцах.

Таким образом, показано, что основным механизмом перемещения катионов как урана, так и плутония при молекулярно-динамическом моделировании изолированных нанокристаллов $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ в диапазоне температур от 2650 до 3000 К была диффузия по термическим вакансиям. При этом, подвижности катионов урана и плутония близки между собой. Эффективная энергия активации перемещения катионов составила (10.5 ± 1) эВ. Рассчитанные коэффициенты диффузии находятся в окрестности прямой, экстраполирующей экспериментальные данные [13] к высоким температурам. Тем не менее, для окончательного сопоставления модельной диффузии с экспериментом нужны дальнейшие исследования.

2.2. ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ ТОРИЯ В ОБЪЁМЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ThO_2

2.2.1. Актуальность исследования

Поскольку запасы природного урана ограничены, перспективно воспроизводство делящихся изотопов с использованием торий-содержащего топлива [75]. По сравнению с диоксидом урана, ThO_2 имеет более высокие теплопроводность и температуру плавления, а кроме того характеризуется пониженной наработкой минорных актинидов, что позволяет снизить затраты на его переработку и захоронение после реакторного облучения [75]. Обеспечение надёжной и безопасной эксплуатации ториевого топлива требует большого объёма экспериментальных и теоретических исследований, в том числе проведения дорогостоящих исследований при экстремально высоких давлениях и температурах. Актуально проведение вычислительного моделирования, дополняющего такие исследования.

2.2.2. Молекулярно-динамическая модель

Диффузию катионов тория изучали в модельных системах, представлявших собой изолированные кристаллиты ThO_2 в форме правильного октаэдра, состоявшие из 5460 и 15960 частиц. Наличие свободной поверхности обеспечивало естественный приток катионных вакансий в объём

кристалла. Модельные времена наблюдения за системой достигали 3.5 микросекунд.

Исследован диапазон температур от 3100 К до 3600 К. Верхний предел этого диапазона соответствовал плавлению модельных нанокристаллов, тогда как нижний предел был ограничен производительностью молекулярно-динамического моделирования.

Интегрирование уравнений движения проводили методом «с перешагиванием» и шагом по времени $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15}$ с. Взаимодействие собственных ионов в ThO_2 описывали потенциалами [55], совместимыми с предложенным ранее для UO_2 и PuO_2 набором потенциалов MOX-07 [8-9].

Параметры потенциалов MOX-07 для ионов урана, плутония и кислорода, приведены в Таблице 1.1. Аналогично катионам урана и плутония, валентное взаимодействие катионов тория между собой принимали равным нулю. Потенциал торий – кислород представляли в форме $U(R) = \exp(X - Y \cdot R)$ эВ, где R – расстояние между центрами частиц, $X = 8.075936$, $Y = 3.35 \text{ \AA}^{-1}$ [55].

Коэффициент диффузии катионов D в объёме кристалла рассчитывали на основании соотношения Эйнштейна $D = \langle a^2(t) \rangle / 6t$ (1.13), где $\langle a^2(t) \rangle$ – средний квадрат смещения катионов. Для усреднения использовали катионы, расположенные внутри центральной сферы, удаленной от границ кристалла не менее, чем на $1.75a$, где a - постоянная решётки кристалла.

Несмотря на применение процедуры компенсации твердотельного вращения кристалла, в течение сотен миллионов МД-шагов накапливался поворот катионной подрешетки вокруг центра инерции, приводивший к недиффузионному увеличению среднего квадрата смещений. Влияние вращения было аналогичным показанному на Рисунке 2.1. Для расчёта коэффициента диффузии, этот эффект учитывали дополнительной процедурой коррекции интегрального поворота, описанной в работе [73].

2.2.3. Механизм диффузии тория в присутствии катионной вакансии

Диффузия катионов тория реализовывалась посредством их перемещения по цепочке навстречу катионной вакансии, входившей в центральную область кристалла с поверхности. Оказалось, что движение таких цепочек принципиально отличалось от последовательности независимых диффузионных скачков.

Пример перемещения цепочки проиллюстрирован Рисунками 2.5 и 2.6. Рисунок 2.5 отражает моменты необратимого смещения каждого из катионов. Первыми начинают движение катионы, больше удаленные от вакансии. Ион # 11148, находившийся рядом с вакансией, смещается последним. Промежуточными позициями катионов были междоузлия, расположенные рядом с вакансией, как показано на Рисунке 2.6. В целом, зарегистрированы переходы в вакансию как соседних катионов, так и удаленных – через междоузельную позицию. Можно заключить, что вакансия стимулирует миграцию катионов не только тем, что предоставляет свободный узел, но также понижением кулоновского потенциала в ближайших междоузельных позициях.

Рисунок 2.7 показывает результирующие перемещения каждого из катионов, рассмотренных на Рисунках 2.5 – 2.6. На Рисунке 2.8 в аррениусовских координатах $\ln D = f(e/kT)$ приведена зависимость рассчитанных коэффициентов диффузии от температуры в диапазоне 3100–3600 К. Значения коэффициента диффузии катионов в указанном интервале температур составили от $5 \cdot 10^{-12}$ до $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. При температуре 3600 К модельные кристаллы начинали плавиться (за времена порядка 100 нс).

Наклон полученных прямых дают энергию активации диффузии $E_D = (7.3 \pm 0.7)$ эВ в нанокристаллах из 5460 ионов, $E_D = (11 \pm 1)$ эВ в нанокристаллах из 15960 ионов. Экспериментальное значение, рекомендованное в работе [13] для энергии активации самодиффузии тория в ThO₂, составляет 6.5 эВ.

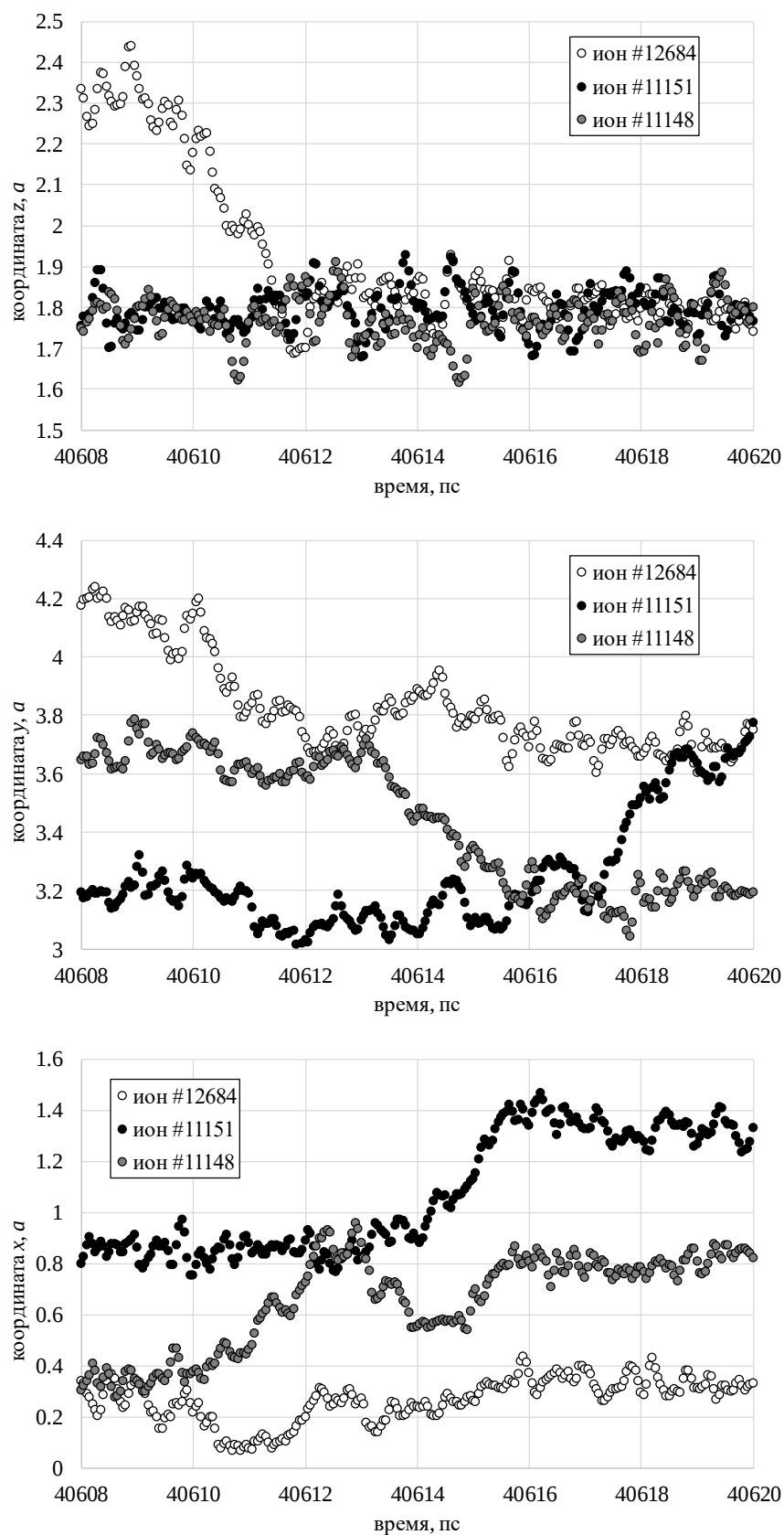


Рисунок 2.5. Изменение координат катионов при движении навстречу вакансии, $T=3150$ К.

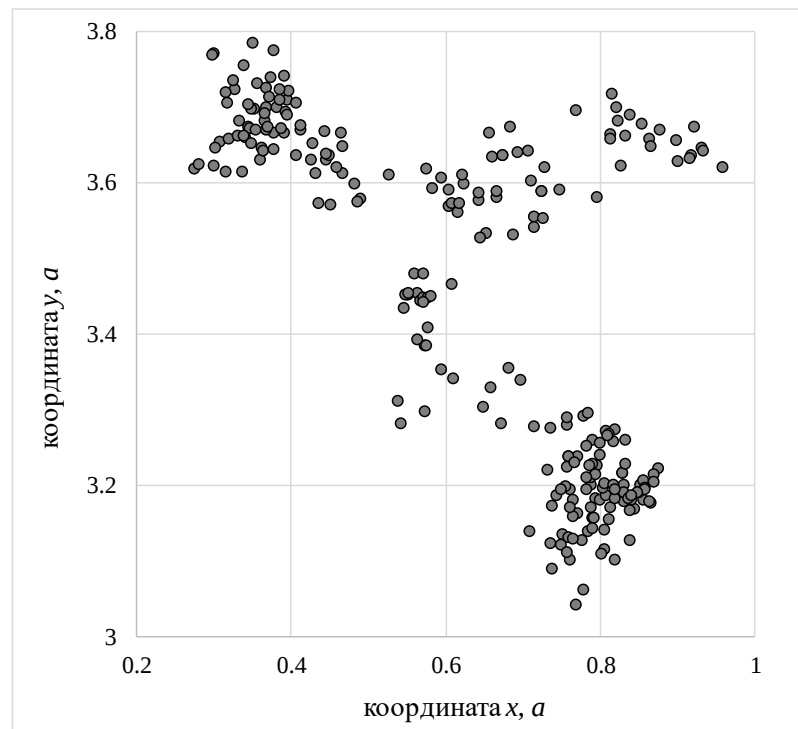


Рисунок 2.6. Траектория движения катиона (ион # 11148 на Рисунке 2.5) через междоузельную позицию, расположенную рядом с вакансией, $T=3150$ К.

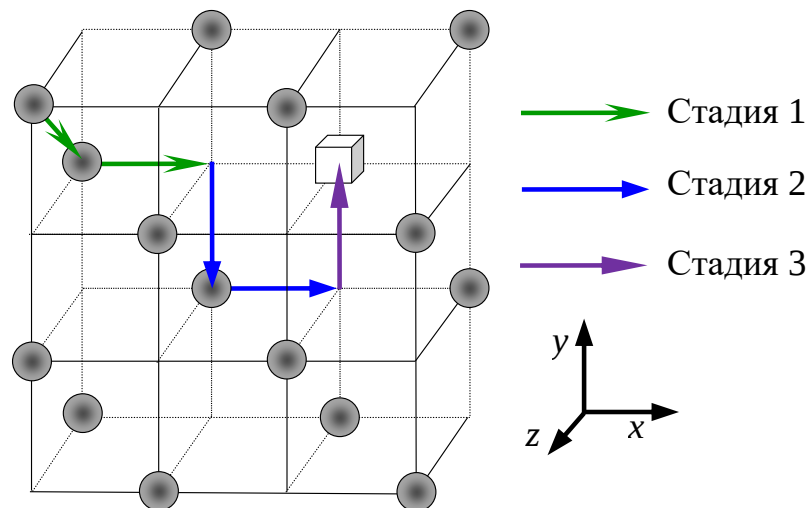


Рисунок 2.7. Перемещения катионов, рассмотренных Рисунками 2.5–2.6. Стадия 1 соответствует интервалу от 40608 до 40612 пс, стадия 2 – от 40612 до 40616 пс, стадия 3 – от 40616 до 40620 пс.

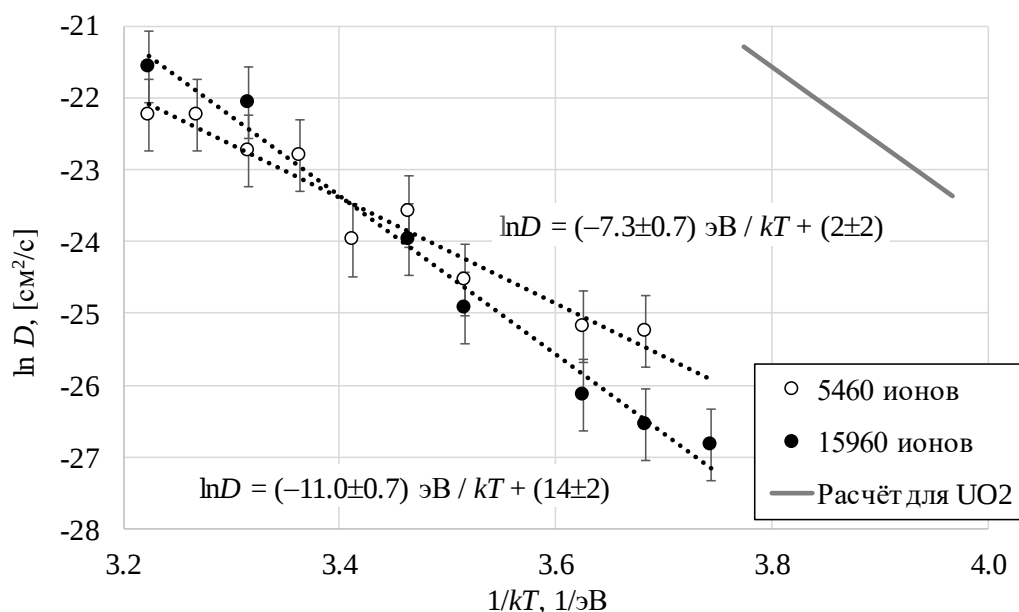


Рисунок 2.8. Зависимость рассчитанного в работе коэффициента диффузии от температуры. Расчёт для UO_2 – из работы [34].

Отметим, что значение E_D , рассчитанное для 15960 ионов, в пределах погрешности совпадает с результатом, полученным выше для $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, однако в случае $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ размерной зависимости E_D обнаружено не было. Размерный эффект, полученный для ThO_2 , может быть обусловлен суперионным переходом, влияние которого проявилось в нанокристаллах большего размера при температурах ниже 3350 К.

Таблица 2.1.

Энергии образования точечных дефектов для предложенного набора потенциалов и оценки из DFT-расчётов.

Источник	AFD, eV	FD, eV	SD, eV
Данная работа	5.3	20.4	14.8
Lu-2012 [76]	6.8	16.7	8.2
Murphy-2014 [77]	5.0	13.7	8.1

Примечание: FD – пара Френкеля в катионной подрешётке, AFD – пара Френкеля в анионной подрешётке, SD – трио Шоттки.

В Таблице 2.1 приведены энергии собственного разупорядочения ThO_2 , рассчитанные статическим методом. Видно, что динамическая энергия

активации диффузии катионов понижена относительно энергий образования классических дефектов Шоттки и Френкеля, что качественно соответствует сравнительно низкому экспериментальному значению [13]. Причиной понижения эффективной энергии активации диффузии может оказаться скоординированное перемещение катионов, подобное показанному на Рисунке 2.7.

Особенности миграции катионов, обнаруженные в работе, могли быть обусловлены суперионным состоянием модельных кристаллов в изученной области температур. На Рисунке 2.9 показаны температурные зависимости модельного коэффициента диффузии кислорода. Видно, что суперионная область соответствует значениям e/kT свыше 3.5 эВ^{-1} (температурам свыше 3300 К). Тем не менее, значимого изменения энергии активации диффузии катионов тория при суперионном переходе в настоящей работе не зарегистрировано. Для исследования чувствительности диффузии катионов к суперионному переходу необходимо достоверно рассчитывать коэффициенты диффузии при более низких температурах.

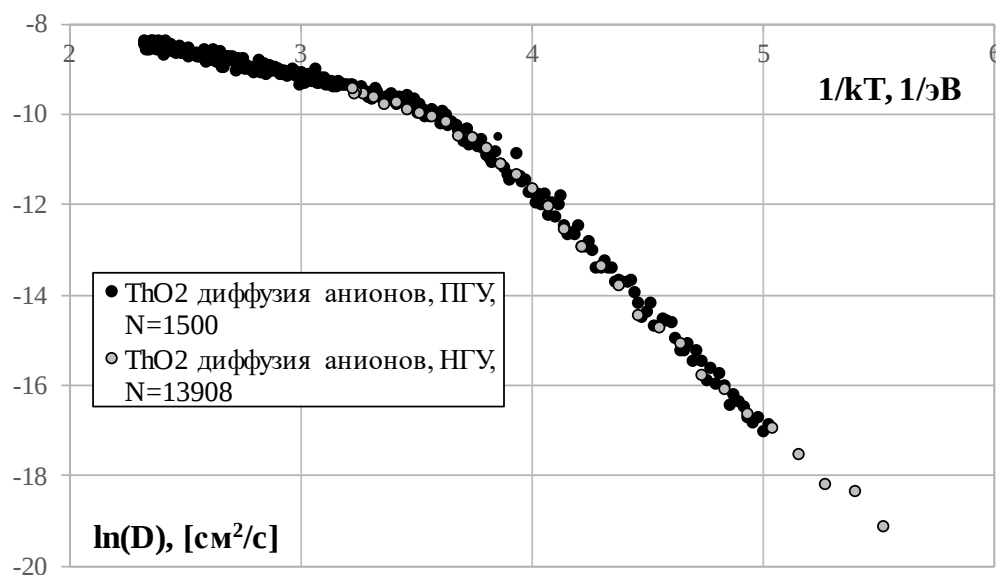


Рисунок 2.9. Зависимость модельного коэффициента диффузии кислорода в ThO_2 от температуры в области суперионного перехода

2.3. ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ГИПОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УРАНА UO_{2-x}

2.3.1. Актуальность исследования

В процессе электрохимического восстановления урана из диоксида UO_2 кислород постепенно переходит в окружающую среду (например, в расплав $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, контактирующий с поверхностью кристалла). Кристалл становится гипостехиометрическим, причём гипостехиометрия в ходе восстановления урана увеличивается вплоть до полного исчезновения кислорода. Скорость выхода кислорода может лимитироваться коэффициентом его диффузии в гипостехиометрическом кристалле UO_{2-x} .

Экспериментальные данные по диффузии кислорода в кристалле UO_{2-x} относятся преимущественно к значениям x не выше 0.1. [54, 78-79]. Значения коэффициента диффузии кислорода, полученные в работах [54] и [78] для температур, используемых при электрохимическом восстановлении урана (650 °C), различаются на два порядка (находясь в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ см²/с при $x = 0.03$). При более высоких значениях $x \approx 0.2$, коэффициент диффузии кислорода измерен только для сравнительно высоких температур 2000–2100 °C [80].

Для выяснения особенностей диффузии кислорода при значительных отклонениях системы UO_{2-x} от стехиометрии представляет интерес вычислительное моделирование этого процесса. Для корректного учёта перезарядки ионов в нестехиометрическом кристалле необходимо использование первопринципных методов расчёта. Тем не менее, актуально и моделирование таких кристаллов классической молекулярной динамикой, что принципиально увеличивает размеры и времена эволюции изучаемых систем. К настоящему времени, компьютерные исследования были выполнены в основном для гиперстехиометрического UO_2 , содержащего избыток кислорода [19, 80]. Гипостехиометрический диоксид урана, обеднённый кислородом, изучен существенно меньше [20, 56].

Молекулярно-динамическое моделирование диффузии кислорода в кристалле UO_2 ранее проводили при температурах, существенно более высоких, чем 650°C , причём в большинстве из таких работ использовали периодические граничные условия, описывающие квазibesконечный кристалл. Однако, при восстановлении в электрохимической ячейке поверхность диоксида урана может становиться сильно изрезанной на атомарном уровне, что означает важность присутствия свободной поверхности при моделировании. Отличительной особенностью настоящей работы стало молекулярно-динамическое моделирование кислорода в объёме нанокристаллов UO_{2-x} , имевших свободную поверхность.

Результаты классического моделирования принципиально зависят от выбора потенциалов взаимодействия частиц. Для моделирования кристалла UO_2 предложен целый ряд наборов эмпирических потенциалов, оптимизированных для различающихся задач (см., например, обзоры [8, 19-20]). Коэффициенты диффузии кислорода, рассчитываемые с использованием различных потенциалов, могут существенно расходиться. Применимость существующих потенциалов в условиях гипостехиометрии изучена недостаточно. В настоящей работе, сопоставлены наборы потенциалов [8, 56, 81]

2.3.2. Молекулярно-динамическая модель

Молекулярно-динамическая модель в настоящей работе представляла собой кристаллит UO_{2-x} , имевший форму октаэдра со свободной поверхностью. Заданную стехиометрию обеспечивали удалением из кристалла необходимого количества анионов кислорода, выбиравшихся случайным образом. Электронейтральность кристалла при этом сохраняли заменой части ионов U^{n+} на ионы $\text{U}^{(n-1)+}$. Здесь n - эффективный заряд катиона урана в конкретном наборе потенциалов взаимодействия, не обязательно целочисленный. При $x = 0$ кристаллит состоял из 2720 ионов урана и 5440 ионов кислорода.

Взаимодействие собственных ионов кристалла моделировали тремя наборами потенциалов [8, 56, 81], с целью сопоставления результатов применения каждого из наборов. Набор I (МОХ-07, *S. Potashnikov et al.*, 2011 [8]) характеризуется сравнительно точным воспроизведением как механических и теплофизических характеристик стехиометрического кристалла UO_2 , так и энергий его собственного разупорядочения [20]. Набор II (Yakub-09, *E. Yakub et al.*, 2009 [56]) имеет то преимущество, что обеспечивает наиболее точную температуру плавления модельных кристаллов UO_2 . Набор III (Busker-02, *G. Busker*, 2002 [81]), в отличие от потенциалов I и II, использует целочисленные заряды анионов кислорода ($-2e$) и катионов урана ($+4e$), что позволяет, при изучении электрохимической ячейки, моделировать переход ионов кислорода из кристалла UO_{2-x} в расплав LiCl без изменения их заряда.

Все три набора потенциалов представляли в общей форме (1.22)

$$U(R_{ij}) = K_E \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij} R_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} + \varepsilon_{ij} \cdot \left(e^{-2\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} - 2e^{-\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} \right),$$

включающей кулоновское взаимодействие, отталкивание перекрывающихся электронных оболочек, дисперсионное притяжение, а также возможность образования химической связи. Параметры потенциалов приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2

Параметры потенциалов взаимодействия для моделирования диффузии кислорода в нестехиометрическом диоксиде урана

Параметр	Набор I		Набор II		Набор III	
	O–O	O–U	O–O	O–U	O–O	O–U
A, эВ	50211.7	873.107	883.12	432.18	9547.96	1761.78
B, 10^{10} м^{-1}	5.52	2.78386	2.9223	2.9223	4.562	2.806
C, эВ· 10^{-60} м	74.7961	–	3.996	–	32	–
ε , эВ	–	–	0.5055	–	–	–

Параметр	Набор I		Набор II		Набор III	
	O–O	O–U	O–O	O–U	O–O	O–U
$\beta, 10^{10} \text{ м}^{-1}$	–	–	1.864	–	–	–
$R_m, 10^{-10} \text{ м}$	–	–	2.378	–	–	–
q^-, e	–1.37246		–1.1104		–2	
q^+, e	+2.74492		+2.2208		+4	

Ньютоновские уравнения движения интегрировали методом leapfrog с шагом по времени $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15} \text{ с.}$, применяли термостат Берендсена, а также оригинальную процедуру коррекции вращения кристаллита, рассмотренную в Главе 1. Времена моделирования достигали 200 нс.

2.3.3. Особенности диффузии кислорода в модельных нанокристаллах

Для выяснения коэффициента диффузии кислорода в объёме модельных кристаллов рассчитывали средний квадрат смещения анионов, удалённых от поверхности не менее чем на $1.75 \cdot a$, где $a = 0.548 \text{ нм}$ – постоянная решётки кристалла $\text{UO}_{2.00}$ при $T = 650 \text{ °C}$ (923 K). Таких анионов при $x = 0$ насчитывается 868.

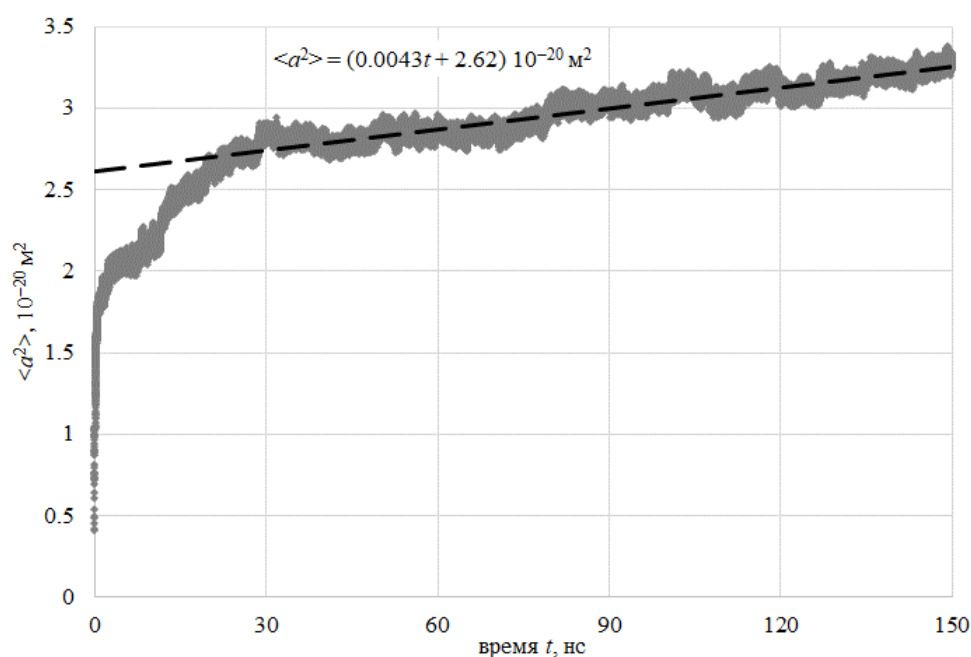


Рисунок 2.10. Характерная зависимость среднего квадрата смещения аниона кислорода в объёме модельного нанокристалла от времени. Здесь $T = 923$ К, набор потенциалов III, $x = 0.1625$.

На Рисунке 2.10 показана характерная зависимость среднего квадрата смещения аниона $\langle a^2(t) \rangle$ в объёме модельных нанокристаллов UO_{2-x} от времени эволюции системы. График на Рисунке 2.10 характеризуется тремя участками. Резкое возрастание значений $\langle a^2(t) \rangle$ в начальные моменты соответствует неравновесному выходу большей части анионных вакансий на поверхность нанокристалла. На втором участке выход вакансий замедляется, оставаясь необратимым. Третий, наиболее продолжительный, участок характеризуется линейным возрастанием $\langle a^2(t) \rangle$, что соответствует постоянству концентрации вакансий в объёме кристалла и перемещению анионов кислорода по вакансиям в качестве механизма диффузии.

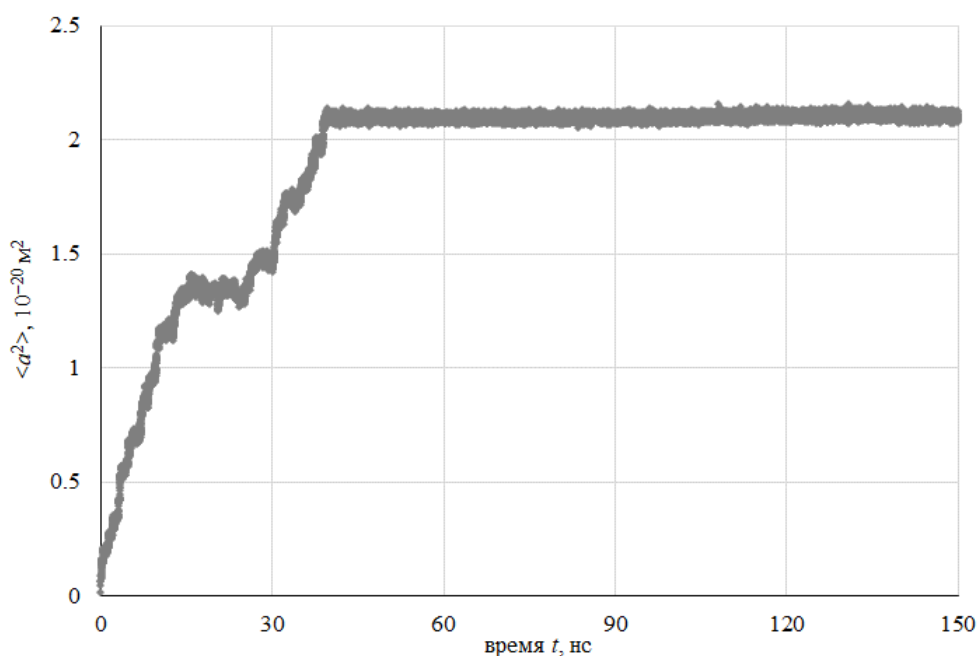


Рисунок 2.11. Средний квадрат смещения анионов кислорода в объёме модельного нанокристалла при малых отклонениях состава UO_{2-x} от стехиометрии. Здесь $T = 923$ К, набор потенциалов I, $x = 0.0015$.

Коэффициент диффузии анионов кислорода определяли из наклона последнего участка, используя обобщение известного соотношения Эйнштейна в форме

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{d \langle a^2 \rangle}{dt}. \quad (2.2)$$

Отметим, что при малых отклонениях от стехиометрии $x < 0.002$ равновесная концентрация вакансий в объёме кристалла оказывалась нулевой, так что диффузии анионов не наблюдалось. Пример соответствующего графика $\langle a^2(t) \rangle$ показан на Рисунке 2.11.

2.3.4. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от стехиометрии

Рисунок 2.12 иллюстрирует связь между равновесной концентрацией вакансий (относительно узлов анионной подрешётки) в объёме модельных нанокристаллов и параметром нестехиометрии x , которым определялся состав нанокристаллов в целом, с учётом поверхности. Положение точек показывает, что распределение вакансий по кристаллу было практически равномерным, при всех концентрациях, независимо от набора потенциалов взаимодействия. В идеальном случае, относительная концентрация вакансий и параметр x были бы связаны соотношением $[V] = 0.5 \cdot x$.

На Рисунке 2.13 представлены результаты расчёта коэффициента диффузии кислорода при температуре $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (923 K) в зависимости от стехиометрии кристалла UO_{2-x} . Видно, что потенциалы I, II и III дают принципиально разные значения коэффициента диффузии, максимальное расхождение которых достигает почти 500 раз.

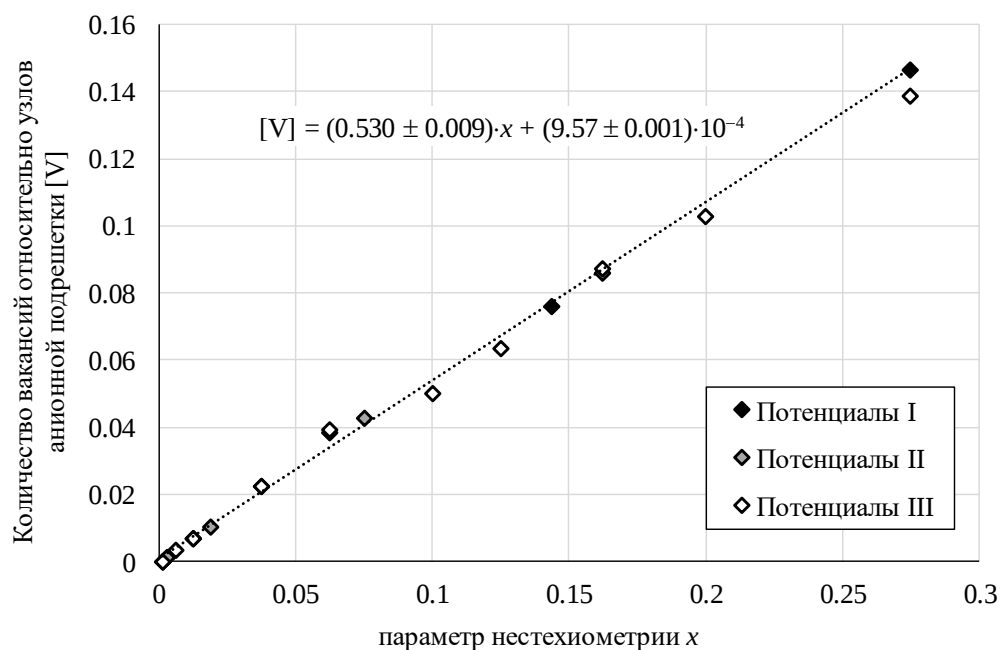


Рисунок 2.12. Относительная концентрация кислородных вакансий в объёме, в зависимости от стехиометрии модельных нанокристаллов UO_{2-x} .

Показанное уравнение прямой соответствует Потенциалам I.

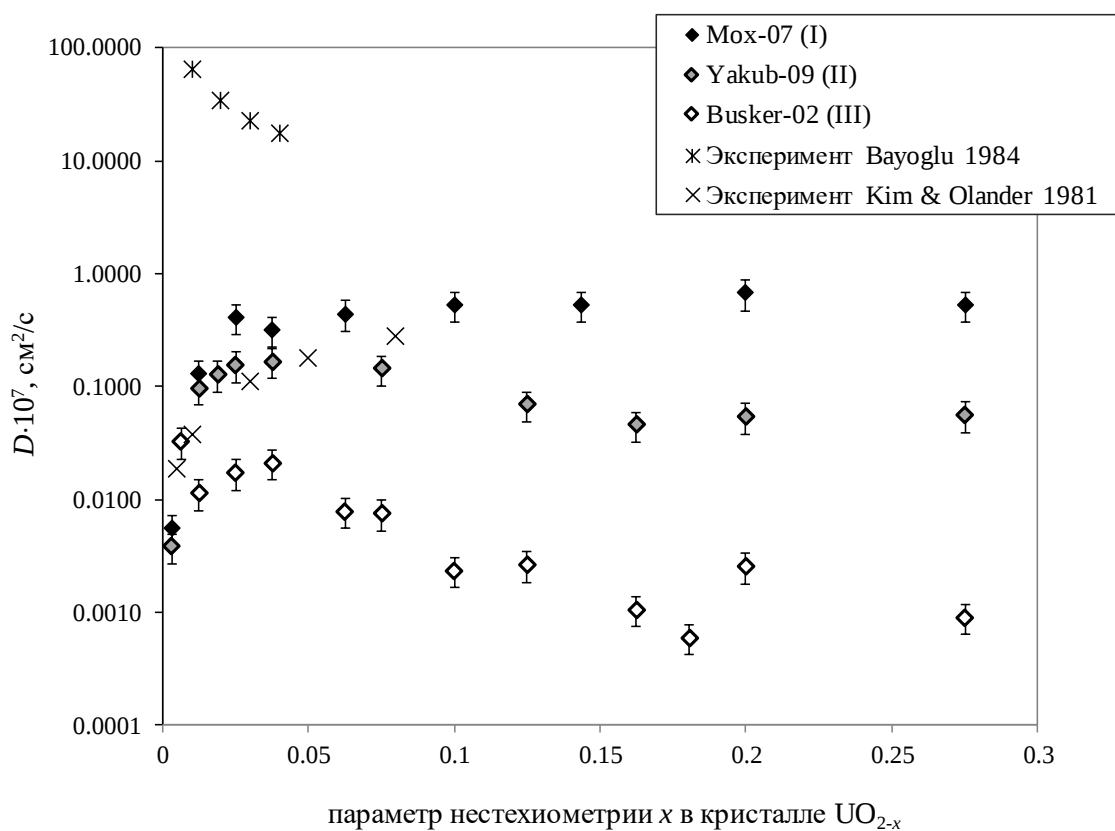


Рисунок 2.13. Коэффициент самодиффузии кислорода при $T = 923 \text{ K}$.

Наиболее высокие коэффициенты диффузии получены с использованием потенциалов I, самые низкие соответствуют потенциалам III. Потенциалы II позволили получить лучшее совпадение расчёта с экспериментом [78]. Расчёт с потенциалами I также не противоречит экспериментальным данным, учитывая высокие значения коэффициента диффузии, полученные в работе [54]. Потенциалы III явно занижают коэффициент диффузии кислорода, однако воспроизводят наблюдавшуюся в работе [54] тенденцию к понижению коэффициента диффузии с увеличением отклонения состава кристалла от стехиометрии.

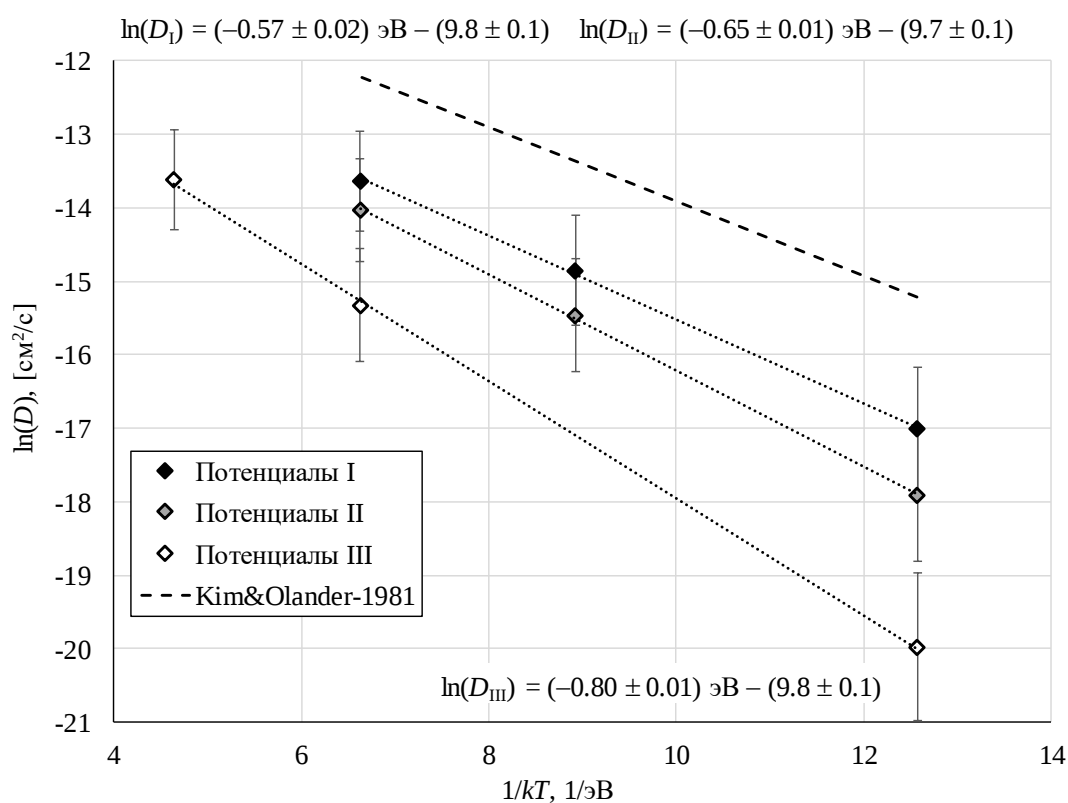


Рисунок 2.14. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода в модельных нанокристаллах $\text{UO}_{2-0.0375}$.

Независимо от набора потенциалов взаимодействия, моделирование предсказывает отсутствие явной зависимости коэффициента диффузии кислорода D от стехиометрии при значениях x в широком диапазоне от 0.05 до 0.3. Экспериментальные данные [78] также указывают на ослабление

зависимости D от x при увеличении гипостехиометрии. В эксперименте [80] при значениях x порядка 0.2 и температурах 2000–2100 °С [80] коэффициент диффузии кислорода от x практически не зависел. Для объяснения такого результата можно предположить, что одновременные диффузионные скачки нескольких анионов в ограниченном пространстве затруднены.

На Рисунке 2.14, в аррениусовских координатах, приведены рассчитанные в настоящей работе зависимости коэффициента диффузии кислорода в модельных нанокристаллах $\text{UO}_{2-0.0375}$ от обратной температуры. При использовании потенциалов I и II, результат соответствует температурному диапазону от 923 К до 1750 К, в случае же потенциалов III верхней границей диапазона была температура $T = 2500$ К. Получены следующие значения энергии активации диффузии: $E_D[\text{I}] = 0.57$ эВ, $E_D[\text{II}] = 0.65$ эВ, $E_D[\text{III}] = 0.80$ эВ (в квадратных скобках указаны наборы потенциалов).

Отметим, что эффективные энергии активации диффузии кислорода E_D , полученные в экспериментах [54] и [78], очень близки между собой, причём их значения практически не зависят от стехиометрии. В частности, при $x = 0.03$ в работе [54] $E_D = 0.56$ эВ, тогда как в работе [78] $E_D = 0.51$ эВ. Видно, что расчётная энергия $E_D[\text{I}]$ близка к этим данным, энергия $E_D[\text{II}]$ сопоставима с ними, и только $E_D[\text{III}]$ завышена существенным образом.

2.3.5. Выводы

Сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными показывает, что приближение парных потенциалов обеспечило количественную точность моделирования диффузии кислорода в гипостехиометрических нанокристаллах диоксида урана, несмотря на заведомое упрощение модели.

Достоверные результаты получены при использовании наборов потенциалов взаимодействия I и II, которые характеризуются реалистичными эффективными зарядами собственных ионов урана и кислорода. Рассчитанные с применением этих потенциалов значения коэффициента диффузии при температуре $T = 923$ К находятся в диапазоне от $3 \cdot 10^{-9}$ см²/с до $7 \cdot 10^{-8}$. В диапазоне значений параметра нестехиометрии $0.05 \leq x \leq 0.275$ коэффициент

диффузии слабо зависит от x , что соответствует экспериментальным данным [54, 78, 80]. Схожий эффект может иметь место в электрохимических ячейках на границе восстанавливаемых кристаллов UO_2 с расплавом соли, например $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ГЕЛИЯ И КРИПТОНА В ДИОКСИДЕ УРАНА

Рассмотрена диффузия одиночных атомов гелия и криптона в объёме нанокристаллов UO_2 . Для гелия, зарегистрирован прямой междоузельный механизм диффузии. Равновесными положениями атомов криптона также были междоузельные позиции, однако в соседнюю позицию атом криптона переходил через анионную вакансию. Обсуждается влияние выбора потенциалов взаимодействия на результаты моделирования.

3.1. ДИФФУЗИЯ ГЕЛИЯ В UO_2

Методика, описанная в Главе 1, использована в настоящей работе для молекулярно-динамического моделирования междоузельной диффузии гелия в кристалле UO_2 . Результаты, полученные с использованием предложенных в работе потенциалов, сопоставлены с результатами применения известных потенциалов [58], не предполагающих существенного связывания гелия с окружением. Полученные зависимости коэффициента диффузии от температуры показаны на Рисунке 3.1. Данные представлены в аррениусовских координатах, при этом вдоль оси абсцисс отложена приведённая обратная температура $T_{\text{пл}}/T$.

Представленные результаты позволили нам сделать следующие выводы:

1. Расчётные коэффициенты диффузии при температурах выше 1500 К ($T_{\text{пл}}/T < 2.0$) имеют значения в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, с энергиями активации от 2 до 2.7 эВ.

2. Эффективные энергии активации диффузии E_A , пропорциональные наклонам зависимостей $\ln D(T_{\text{пл}}/T)$, рассчитанные с потенциалами Grimes et al. [58] в настоящей работе и в работе [82], достаточно близки для того, чтобы считать оба расчёта достоверными. У нас получена энергия активации $E_A[\text{Grimes et al.}] = 2.54 \pm 0.07 \text{ эВ}$, авторы [82] получили $E_A[\text{Grimes et al.}] = 2.4 \text{ эВ}$.

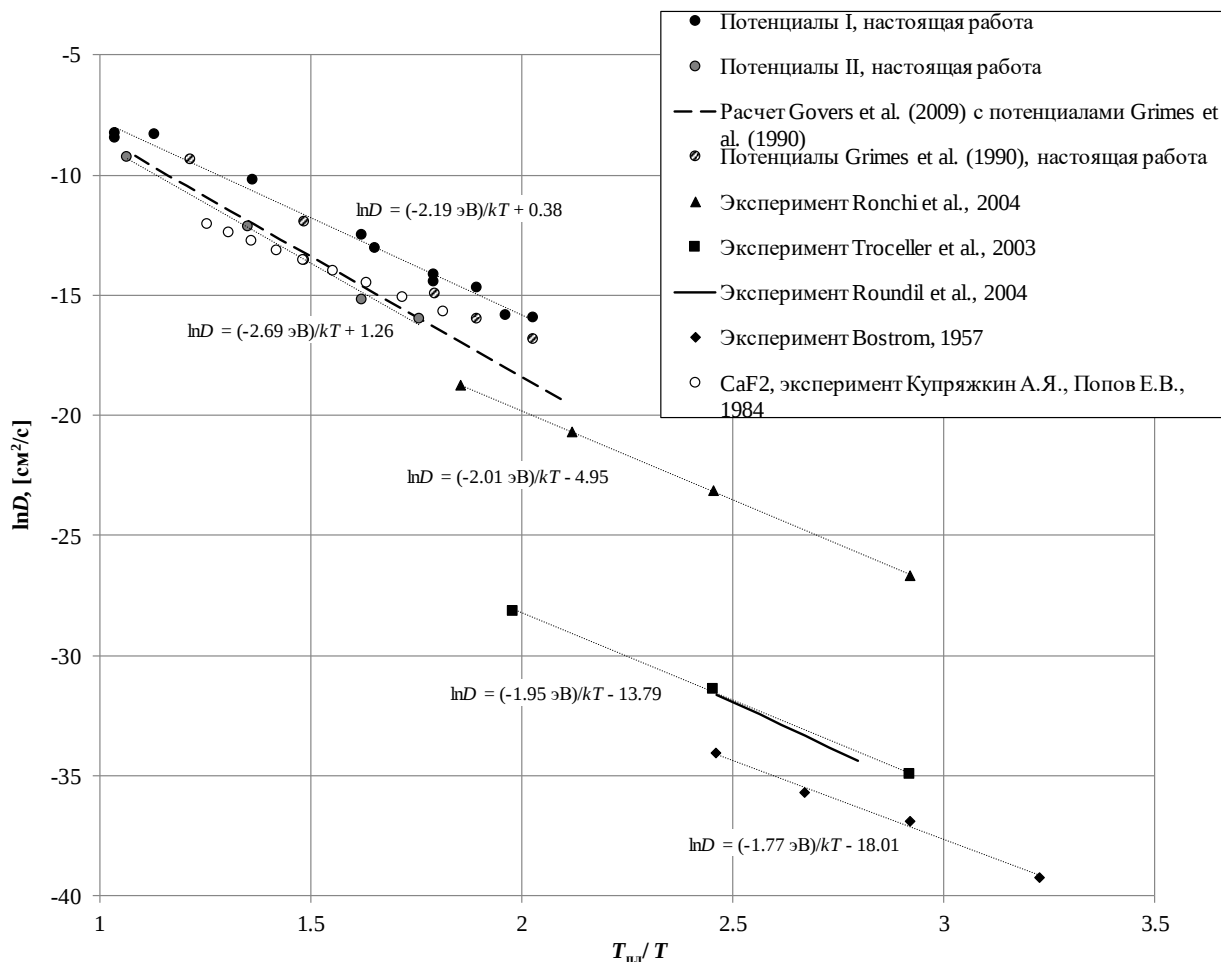


Рисунок 3.1. Сравнение коэффициентов диффузии He в кристаллах UO_2 .

3. Наборы потенциалов I и II различались поведением потенциала $U[\text{He}-\text{O}^{2-}]$ на расстояниях свыше $\sim 2.5 \text{ \AA}$. Значимое расхождение энергии активации диффузии ($E_A[\text{I}] = 2.2 \text{ эВ}$, $E_A[\text{II}] = 2.7 \text{ эВ}$) для этих наборов показывает актуальность дальнейшего уточнения потенциала $U[\text{He}-\text{O}^{2-}]$. Отметим, что потенциал $U[\text{He}-\text{O}^{2-}]$ из работы [58] (Grimes et al., 1990) по форме и положению близок к нашему потенциалу II, отличаясь меньшей глубиной минимума. Энергия активации диффузии при использовании потенциалов [58] получилась промежуточной: $E_A[\text{Grimes et al.}] = 2.5 \text{ эВ}$. Можно предположить, что энергия активации междоузельной диффузии гелия в основном определяется положением нулей потенциалов взаимодействия, то

есть эффективным радиусом атома, поскольку нули потенциалов $U[\text{He}-\text{U}^{4+}, \text{I}]$ и $U[\text{He}-\text{U}^{4+}, \text{Grimes et al.}]$ тоже близки.

- В целом, коэффициенты междоузельной диффузии гелия, рассчитанные в работе [82], а также в настоящей работе при различных потенциалах взаимодействия, имеют один порядок величины. Для выяснения влияния особенностей формы потенциалов на диффузию необходимы дополнительные исследования.

- Экспериментальные данные характеризуются энергиями активации диффузии порядка 2 эВ, которые близки к расчётам в настоящей и предыдущих работах [58, 82]. Тем не менее, экспериментальный механизм диффузии мог отличаться от междоузельного, на что указывает следующее соображение:

- Значения коэффициента диффузии, измеренные в работах [83–87], при близких энергиях активации, по значениям различаются на порядки. Такой разброс экспериментальных данных характерен для процессов переноса с участием дефектов вакансионного типа (например, примесных вакансий), концентрация которых в образцах UO_2 из работ [83–87] могла существенно варьироваться.

- Использование координат $T_{\text{пл}}/T$ позволило качественно сравнить на одном графике коэффициенты диффузии гелия в UO_2 и в CaF_2 – структурном аналоге, имеющем очень близкий период решётки (при комнатной температуре $a_{\text{CaF}_2} = 5.46 \text{ \AA}$, $a_{\text{UO}_2} = 5.47 \text{ \AA}$). Рассмотренные экспериментальные данные для CaF_2 (работа [87]) достоверно относятся именно к междоузельной диффузии. Видно, что рассчитанные значения D для диоксида урана при таком сравнении вполне соответствуют значениям, измеренным для CaF_2 .

- В экспериментальной работе [83] диффузия гелия могла быть междоузельной, поскольку эти данные лежат сравнительно близко к расчётам.

В целом, результаты моделирования междоузельной диффузии гелия в диоксиде урана представляются достоверными. Они позволяют сопоставить

междоузельный механизм миграции с более сложными вариантами, реализующимися на практике.

3.2. ДИФФУЗИЯ КРИПТОНА В UO_2

3.2.1. Актуальность исследования

Одним из продуктов ядерного распада в диоксиде урана является криптон. Нарботка криптона в тепловых реакторах оказывается примерно в 7.5 раз меньшей, чем ксенона [88]. В экспериментальной работе [89] криптон был зарегистрирован в общих пузырьках с ксеноном, количества атомов криптона и ксенона при этом относились как 1:7. Таким образом, хотя содержание радиогенного криптона в ядерном топливе и мало, пренебрегать им нельзя. Актуально изучение механизмов переноса криптона в оксидном ядерном топливе.

Как и в случае ксенона, основным механизмом выхода криптона на поверхность кристаллов оксидного топлива является диффузия одиночных атомов через объем. Имеющиеся экспериментальные данные об этом процессе в UO_2 [88, 90] существенно расходятся как по величине коэффициента диффузии, так и по энергии активации. Механизмы транспорта криптона остаются неясными. Компьютерному моделированию растворения и миграции криптона в диоксиде урана было посвящено сравнительно небольшое количество работ [91-93]. Методом исследования были в основном статические первопринципные расчёты. Так, в недавней работе [92] механизмы и значения коэффициента диффузии криптона были оценены с использованием приближения DFT+U и метода «nudged elastic band (NEB)». Тем не менее, достоверного количественного соответствия между результатами моделирования и экспериментальными данными к настоящему времени не установлено.

В работах [91] и [93] на основе первопринципных расчетов были предложены эмпирические парные потенциалы взаимодействия атома Kr с ионами урана и кислорода в кристалле UO_2 . Эти потенциалы применимы для

молекулярно-динамического моделирования. С использованием потенциалов [93], методом молекулярной динамики ранее уже была исследована диффузия криптона в изолированных нанокристаллах диоксида урана [94]. При этом, эмпирические наборы потенциалов [91] и [93] не предполагали сильного связывания атома криптона с окружением, поскольку учитывали лишь отталкивание перекрывающихся электронных оболочек, наряду с дисперсионным притяжением. Между тем имеются экспериментальные и расчетные данные [60, 95], указывающие на возможность образования химической связи атома криптона с ионами кислорода. В работе [60] методом Dmol [96] был получен потенциал взаимодействия пары $\text{Kr}-\text{O}^{2-}$, характеризующийся глубиной потенциальной ямы, равной 1.1 эВ. В настоящей работе этот потенциал использовали для моделирования диффузии криптона в UO_2 методом молекулярной динамики.

3.2.2. Методика моделирования

Исследуемые в данной работе системы представляли собой модельные нанокристаллы UO_2 октаэдрической формы, изолированные в вакууме, включавшие 5460 ионов. В начале вычислительного эксперимента одиночный атом криптона размещали в одной из центральных междоузельных позиций. Коэффициент диффузии криптона D определяли из соотношения Эйнштейна $\langle a^2(t) \rangle = 6D \cdot t$, усредняя среднеквадратичное смещение $\langle a^2(t) \rangle$ по 20 вычислительным экспериментам, при температурах от 2325 К до 2800 К. Отметим, что смещение атома было ограничено размером кристаллита. Таким образом, соотношение Эйнштейна использовали только на интервалах времени, намного меньших характерного времени, необходимого для достижения атомом поверхности. В отличие от предыдущей работы [94], выхода атомов из кристалла через поверхность не наблюдалось из-за сильной связи криптона с кислородом. Тем не менее, поверхность могла служить источником дополнительных вакансий, ускорявших диффузию атома криптона по сравнению с центральной областью кристалла.

Взаимодействие частиц моделировали с помощью эмпирических парных потенциалов, включавших, в общем случае, кулоновское слагаемое, валентное взаимодействие электронных оболочек (в формах Борна-Майера и Морзе), а также дисперсионное притяжение (1.22):

$$U(R_{ij}) = K_E \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij} R_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} + \varepsilon_{ij} \cdot \left(e^{-2\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} - 2e^{-\beta_{ij}(R_{ij}-R_{m,ij})} \right).$$

Для пар U–U, U–O и O–O параметры (1.22) принадлежали набору потенциалов MOX-07 [8-9], восстановленному из зависимости постоянных решетки UO_2 и PuO_2 от температуры (Глава 1, значения параметров приведены в Таблице 2.2). Взаимодействие Kr–U описывали первопринципным парным потенциалом [93] с ненулевыми параметрами $A_{\text{KrU}} = 8258.00$ эВ, $B_{\text{KrU}} = 3.53104 \text{ \AA}^{-1}$, $C_{\text{KrU}} = 18.0624 \text{ эВ} \cdot \text{\AA}^6$. Парный потенциал Kr–O был взят из расчета Dmol [60]. Этот потенциал описывал сильное связывание криптона и кислорода с параметрами $\varepsilon_{\text{KrO}} = 1.10 \text{ eV}$, $\beta_{\text{KrO}} = 1.30 \text{ \AA}^{-1}$, $R_{m,\text{KrO}} = 2.42 \text{ \AA}$ (другие параметры принимались равными нулю).

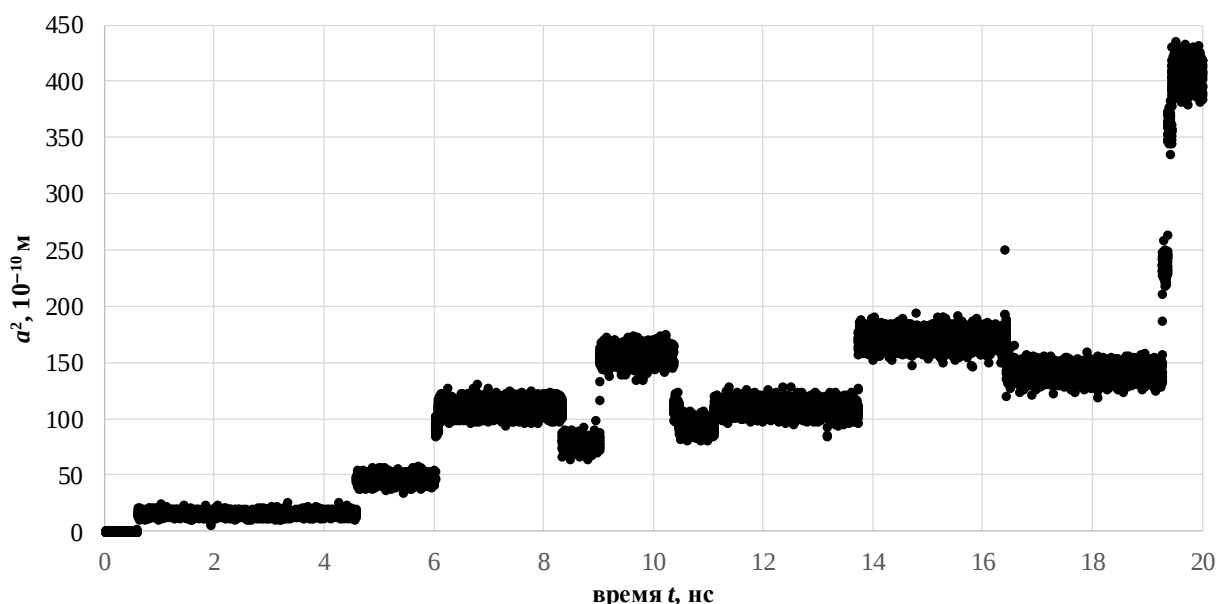


Рисунок 3.2. Зависимость от времени квадрата смещения $a^2(t)$ одиночного атома криптона в модельном кристалле UO_2 . $T = 2450 \text{ K}$.

Уравнения движения частиц интегрировали методом «с перешагиванием» (Leapfrog) и шагом по времени $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15}$ с.

Характерная зависимость среднего квадрата смещения атома от времени показана на Рисунке 3.2.

3.2.3. Механизм миграции атома криптона

Механизм миграции атома криптона проанализировали при относительно низкой температуре $T = 2450$ К, гарантировавшей отсутствие суперионного разупорядочения кристаллической решетки. На Рисунке 3.2 показана временная зависимость квадрата смещения $a^2(t)$ одиночного атома при этой температуре. Ступени на графике соответствуют отдельным диффузионным скачкам. Равновесными позициями атома криптона на этих ступенях были междоузлия, в которых первая координационная сфера атома состояла из восьми анионов кислорода.

На Рисунке 3.3 представлены зависимости декартовых координат x , y и z атома криптона в процессе перехода из междоузлия с координатами (0.75, 0.25, 0.25) в положение с координатами (0.75, -0.25, 0.75). Координаты выражены в единицах постоянной решетки. Несмотря на равенство усредненных значений x в начале и в конце траектории, атом изменял координату x при скачке, проходя вблизи точки с координатами (1,0, 0,0, 0,5), где находилась анионная вакансия. Такой же механизм перемещения наблюдался и для большинства других диффузионных скачков.

Механизм диффузии криптона по междоузлиям через анионные вакансии был получен также в предыдущей работе [94], в отсутствие сильного связывания криптон-кислород. Разница состоит во временах нахождения атома в анионных вакансиях. В настоящей работе атом криптона занимал вакансии очень короткое время, по сравнению с междоузельными позициями. Напротив, в [94] времена пребывания атома криптона в анионных вакансиях и в междоузельных позициях были одного порядка.

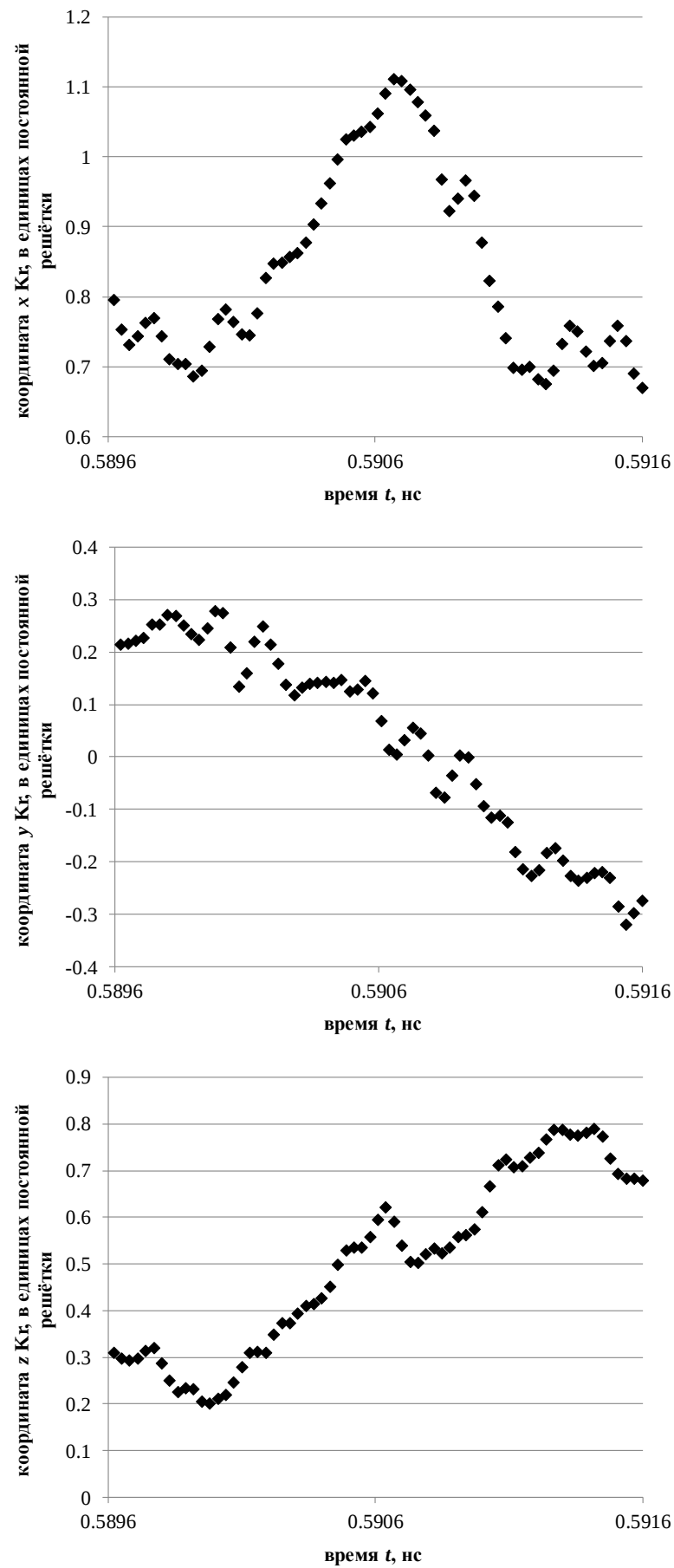


Рисунок 3.3. Координаты атома криптона при прыжке между двумя междоузлиями, в единицах постоянной решётки; $T = 2450$ К.

В работе [94] атом криптона, занимая анионную вакансию, вытеснял ион кислорода в междоузлие. В настоящей работе определить механизм образования анионных вакансий, участвовавших в диффузии криптона, не удалось, поскольку атом занимал эти позиции слишком короткое время. Не исключен термический механизм образования этих анионных вакансий.

При температурах ниже 2550 К, усреднение среднеквадратичных смещений для расчета коэффициента диффузии было затруднено по причине малой частоты диффузионных скачков. Для контроля правильности расчета коэффициента диффузии, наряду со среднеквадратичными смещениями рассматривали частоту диффузионных скачков криптона f в диапазоне температур от 2325 до 2800 К, построили ее температурную зависимость в аррениусовских координатах $\ln f(1/T)$. Полученный график показан на Рисунке 3.4. Значения $\ln f(1/T)$ ложатся на прямую с энергией активации $E_f = 4.8 \pm 0.5$ эВ. Полученная энергия завышена по сравнению с экспериментальными данными [88]. С другой стороны, это меньше, чем *ab initio* расчет энергии активации междоузельной диффузии Kr в работе [92], где $E_A = 8.57$ эВ.

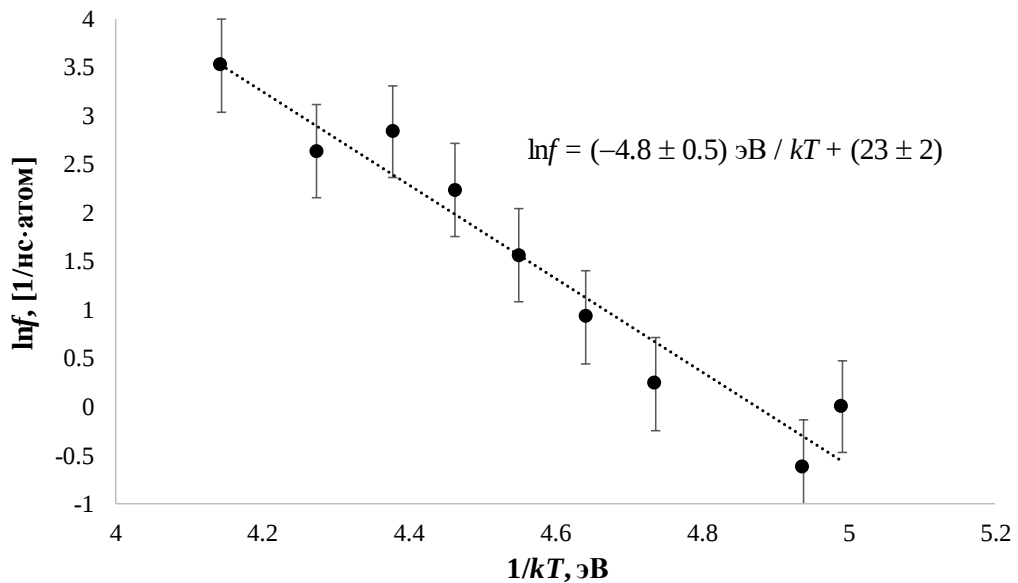


Рисунок 3.4. Частота диффузионных скачков атома криптона в зависимости от температуры.

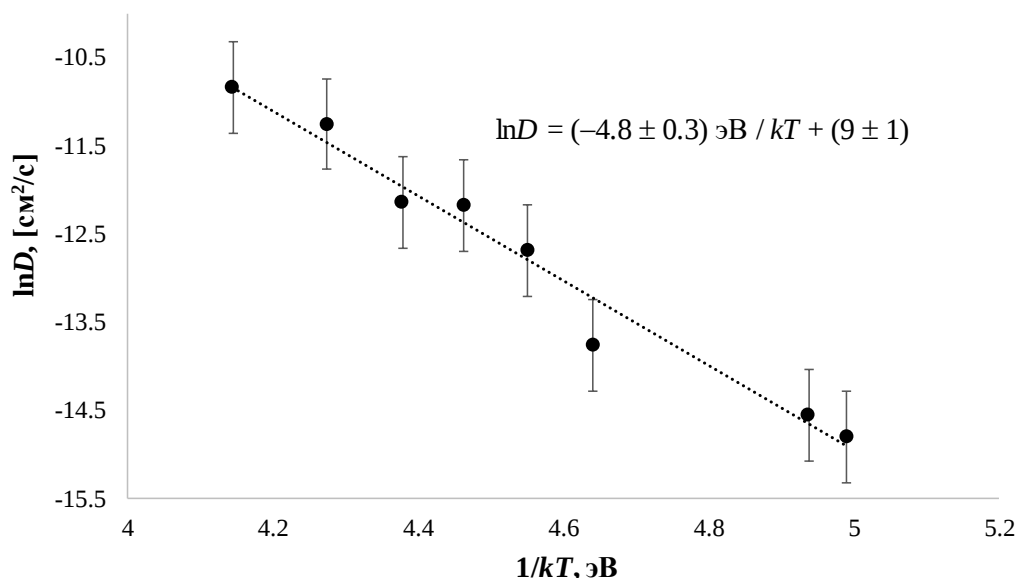


Рисунок 3.5. Расчетный коэффициент диффузии криптона в зависимости от температуры.

Коэффициент диффузии криптона D в настоящей работе рассчитывали по соотношению Эйнштейна при температурах от 2325 К до 2800 К (Рисунок 3.5). Его значения находятся в диапазоне от $5 \cdot 10^{-7}$ to $2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . Эти цифры очень высоки по сравнению как с экстраполяцией низкотемпературных экспериментальных данных на модельные температуры, так и с оценкой коэффициента междоузельной диффузии из [92]. Расхождение с экспериментом может быть обусловлено захватом криптона в реальных кристаллах катионными вакансиями и вакансионными кластерами, либо с изменением, при повышении температуры, основного механизма переноса. По сравнению с динамической моделью без существенного связывания криптона с кислородом [93], коэффициент диффузии уменьшился на порядок.

Коэффициент междоузельной диффузии и частота скачков f в простейшем теоретическом приближении связаны соотношением

$$D_{\text{interstitial}} = \frac{1}{6} \cdot a_0^2 \cdot f = \frac{1}{6} \cdot a_0^2 \cdot f_0 \cdot e^{-E_D/kT}, \quad (3.1)$$

где a_0 — эффективная длина скачка, а f_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры. В этой модели энергия активации диффузии

E_D совпадает с наклоном прямых, описывающих температурные зависимости как частоты, так и коэффициента диффузии в аррениусовских координатах $\ln f(1/T)$, $\ln D_{\text{interstitial}}(1/T)$.

Модельная эффективная энергия активации диффузии криптона оказалась равной $E_D = (4.8 \pm 0.3)$ эВ (Рисунок 3.5). В пределах погрешности, это значение совпало с энергией активации $E_f = (4.8 \pm 0.5)$ эВ, характеризующей частоту диффузионных скачков согласно графику на Рисунке 3.4. Экспериментальное значение энергии активации диффузии криптона находится в диапазоне от 1.4 эВ [90] до 3.2 эВ [88]. В отсутствие сильного взаимодействия Кг-О модельная энергия активации междоузельной диффузии составляла (1.00 ± 0.03) эВ [94]. Можно предположить, что связывание атомов криптона с окружением в кристалле UO_2 действительно существует, однако оказывается более слабым, чем предполагалось в настоящей работе. Тем не менее, необходимы дополнительные исследования для сравнения модельного и реального механизмов диффузии криптона.

Таким образом, равновесными положениями атома криптона в модельных нанокристаллах UO_2 в условиях сильной криптон-кислородной связи оказались междоузлия, с первой координационной сферой, образованной восемью ионами кислорода. Мигрирующий атом переходит из одного междоузлия в другое через анионную вакансию. Качественно механизмы растворения и переноса криптона не изменились по сравнению с моделью [94], где криптон-кислородное притяжение ограничивалось дисперсионными силами. При переходе к модели с сильным связыванием, энергия активации диффузии увеличилась с 1.0 эВ до 4.8 эВ, а коэффициент диффузии уменьшился примерно на порядок. Время пребывания атома криптона в анионных вакансиях существенно сократилось. Для лучшего сопоставления полученных результатов с экспериментом необходимо моделирование захвата атомов криптона катионными вакансиями и вакансионными кластерами.

3.3. Выводы

Применение потенциалов взаимодействия, моделирующих сравнительное сильное связывание гелия и криптона в кристалле UO_2 , не привело к принципиальным изменениям механизмов диффузии этих атомов по сравнению с предыдущими работами, где существенного связывания не рассматривали. Механизм диффузии гелия остался прямым междоузельным, тогда как в случае криптона сократилось время пребывания атомов в анионных вакансиях при переходе между равновесными междоузельными позициями, при этом эффективная энергия активации диффузии криптона возросла. К сожалению, существующих экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы использовать их для выбора либо восстановления наилучших потенциалов взаимодействия.

4. ВОЗДЕЙСТВИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ НА ПУЗЫРЬКИ КСЕНОНА И ГЕЛИЯ В КРИСТАЛЛАХ PuO_2 . МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методом молекулярной динамики исследовано взаимодействие баллистических каскадов столкновений, инициированных альфа-распадами в кристаллах PuO_2 , с ксеноновыми, гелиевыми и смешанными Хе-Не пузырьками линейных размеров 1 - 2 нм. Пузырьки изученными каскадами не разрушались, однако отдельные быстрые атомы гелия и ксенона могли отрываться от пузырька, получая высокие энергии (до 90 % энергии каскада столкновений, составлявшей 80 кэВ). Обнаружена диффузионная миграция атомов гелия в поврежденную каскадом столкновений область кристаллической решетки. Атомы ксенона за время моделирования не диффундировали в разупорядоченную область. При этом, ксеноновые пузырьки постепенно изменяли свою форму.

4.1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Механические и транспортные характеристики ядерного топлива при облучении в ядерном реакторе могут ухудшаться из-за накопления продуктов ядерного деления. Значительную долю этих продуктов составляют радиогенные газы, в основном криптон и ксенон. На ксенон приходится около 15% всех осколков деления ядер урана [97-99], выход криптона примерно в 7-10 раз ниже [97]. Альфа-распад трансурановых нуклидов (таких как Cm-242) приводит к образованию гелия. В МОКС-топливе скорость образования гелия может достигать 30 % по отношению к ксенону [100]. С увеличением выгорания топлива производство гелия увеличивается в геометрической прогрессии [101].

Накопление радиогенных газов в матрице оксидного топлива значительно снижает его теплопроводность, что связано с рассеянием фоонов на одиночных атомах, внедренных в кристаллическую решетку [102].

Выход атомов ксенона и криптона в зазор твэл-оболочка снижает теплопроводность зазора, а также может приводить к нежелательному повышению давления под оболочкой [103]. Скорости накопления и выделения газов рассчитывают с использованием механистических топливных кодов, таких как [104-108]. При этом модельные коэффициенты диффузии газов обычно подгоняют под экспериментальные данные, характеризующие реактор в нормальных условиях [109]. Для прогнозирования особенностей переноса этих газов в нестандартных условиях, таких как повышенное выгорание или аварии, необходимо детальное выяснение механизмов и параметров миграции атомов на микроскопическом уровне.

Радиогенные газы в матрице оксидного топлива образуют пузырьки размером 1–10 нанометров [110–111]. Имеются экспериментальные работы (например, исследование XAFS [112]), показывающие, что пузырьки ксенона в UO_2 характеризуются плотностью упаковки, близкой к кристаллическому ксенону (20.4 нм^{-3}), и наличием ближнего порядка в расположении атомов [112]. Форма таких пузырьков близка к сферической [111, 113]. Согласно [112], атомы криптона находятся в тех же пузырьках, что и ксенон. Измеренное соотношение концентраций криптона и ксенона (1:7) в пузырьках примерно совпадает с относительным выходом этих газов при делении ^{235}U [114]. Считается, что гелий накапливается в тех же пузырьках, что криптон и ксенон [115].

В матрице ядерного топлива пузырьки газа выполняют роль «ловушек», препятствующих выходу атомов радиогенных газов к границам зерен. В топливных кодах улавливание и повторное растворение газов можно учитывать с помощью эффективных коэффициентов диффузии, определяемых из экспериментальных данных [116-117]. Вносятся необходимые поправки, соответствующие изменению условий, такие как увеличение доли выделения радиогенных газов при использовании МОКС-топлива вместо чистого диоксида урана, код FRAPCON [108]. Значения эффективных коэффициентов диффузии определяются скоростью газовыделения. В связи со сложностью

интерпретации экспериментальных данных, для понимания механизмов образования и распада газовых пузырьков на атомарном уровне актуально численное моделирование [107, 109, 124-125].

Основным механизмом перерастворения радиогенных газов является полное или частичное разрушение пузырьков высокоэнергетическими продуктами ядерного распада [109, 119]. Предложены две базовые модели разрушения. В модели [120] (Нельсон, 1969), известной как гомогенное перерастоврение [109, 119], отдельные атомы или небольшие комплексы выбиваются из пузырька за счет баллистических столкновений с быстрыми частицами. Модель гетерогенного перерастворения (Turnbull and Cornell, 1970 [121]) рассматривает образование тепловых всплесков (thermal spikes) при торможении быстрых частиц электронной подсистемой. В этой модели пузырьки разрушаются тепловыми всплесками, воздействующими на объём пузырька «изнутри». Обе модели использовались в молекулярно-динамическом моделировании процесса перерастоврения газов [103, 115, 122-126].

В работе [122] с использованием одной и той же молекулярно-динамической модели были совместно исследованы как гомогенный, так и гетерогенный механизмы перерастворения ксенона в диоксиде урана. При этом, скорости гомогенного и гетерогенного перерастворения при одних и тех же энергиях, переданных пузырьку (в пределах 100 кэВ), различались принципиально. В результате баллистического удара из пузырьков, содержавших до 1500 атомов, выбивалось не более трех частиц, отрыв которых происходил за десятые доли пикосекунды после столкновения. С другой стороны, создание тепловых всплесков приводило к локальному плавлению кристаллической решетки, сопровождавшемуся интенсивным выходом атомов ксенона из пузырьков. При этом, число перерастворенных атомов линейно зависело от энергии, переданной пузырьку. Тепловые всплески с энергией 10 эВ/атом вызывали повторное растворение от 60 до 100 атомов из пузырька в кристаллическую матрицу.

Расширенное исследование гетерогенного разрушения пузырьков ксенона в UO_2 было проведено в недавней работе [126]. Эта работа отличалась реалистичным учетом энергии продуктов деления урана с использованием экспериментальных данных [127-129]. В результате рассчитанные скорости растворения ксенона оказались в пределах существующих эмпирических оценок ($0.26\text{--}1.2\cdot 10^{-4}/\text{с}$ [121], $3.2\cdot 10^{-4}/\text{с}$ [130-131], $2\text{--}4\cdot 10^{-4}/\text{с}$ [132-133]).

В работе [115] проведено молекулярно-динамическое исследование разрушения пузырьков гелия в диоксиде урана за счет баллистического взаимодействия с каскадами столкновений. Пузырьки имели размер от 2 до 4 нанометров, содержали 328–1712 атомов гелия, энергии же каскадов находились в диапазоне от 10 до 50 кэВ. Непосредственно из пузырьков каскадами выбивалось не более нескольких атомов, аналогично поведению ксенона в [122]. Вместе с тем, наблюдался другой механизм перерастворения гелия, а именно диффузия атомов газа в разупорядоченную каскадами столкновений кристаллическую решетку.

В большинстве работ, рассмотренных выше, для имитации межчастичных сил использовались парные потенциалы взаимодействия. Так, работе [122] взаимодействие собственных ионов урана и кислорода между собой описывали потенциалами Морелона (Morelon et al. [134]), а взаимодействие ксенона с ионами – потенциалами Geng et al. [135]. Взаимодействие атома He с ионами в кристалле UO_2 в работе [115] представляли потенциалами [58] (Grimes et al., 1990), рассчитанными методом Хартри – Фока. Высокоэнергетические столкновения в условиях баллистических каскадов и тепловых всплесков моделировали с помощью известного экранированного кулоновского потенциала ZBL [51]. Работа [126] отличалась применением новых потенциалов [136] и [137] (Cooper et al., 2014 и 2016) как для собственных ионов UO_2 , так и для ксенона. Эти потенциалы включают многочастичные взаимодействия, что позволило их автором количественно воспроизвести температуру плавления кристалла UO_2 . Парные потенциалы взаимодействия гелия с ионами кислорода, урана и плутония были

проанализированы в Главах 1–2 настоящей работы. Для ксенона, аналогичные потенциалы рассмотрены ниже.

Существующие работы, посвященные молекулярно-динамическому моделированию воздействия каскадов столкновений и тепловых всплесков на пузырьки ксенона и гелия, относятся в основном к диоксиду урана. Лишь недавно Балбоа с соавторами (Balboa et al., 2018) в работе [31] исследовали эволюцию каскадов столкновений для энергий до 75 кэВ в смешанных оксидах $(U_yPu_{1-y})O_2$. Одной из особенностей плутоний-содержащего топлива по сравнению с диоксидом урана является существенно более высокая частота спонтанного альфа-распада катионов и более высокое содержание радиогенного гелия. В данной работе мы сравниваем поведение ксеноновых, гелиевых и смешанных гелий-ксеноновых кластеров в PuO_2 под влиянием каскадов столкновений, создаваемых ядром отдачи альфа-распада [103].

4.2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

4.2.1. Модельная система

В работе рассмотрены сферические гелиевые и ксеноновые пузырьки размерами от 1.2 до 2.2 нм, содержавшие от 80 до 320 атомов гелия, либо 32 – 108 атомов ксенона. Подобные пузырьки наблюдаются экспериментально [110-112]. Модельные концентрации ксенона и гелия в пузырьках составляли 1 и 3 атома на тривакансию, соответственно. При концентрациях выше этих значений давление в пузырьках резко увеличивалось. Указанное равновесное газосодержание находится в согласии с экспериментальными данными [110-112]. Такие же равновесные размеры и заполнение пузырьков были теоретически получены в работе [118], где энергия связи атомов уменьшалась с увеличением размера пузырьков и достигала постоянного значения 0.28 эВ для размеров 20 тривакансий и выше.

Наряду с пузырьками из чистого гелия и ксенона в настоящей работе исследованы смешанные пузырьки, включавшие как ксенон, так и гелий. Хотя нам неизвестны экспериментальные наблюдения таких пузырьков, известно,

что криптон может присутствовать в пузырьках вместе с ксеноном в соотношении, близком к отношению скоростей наработки этих газов в реакторе [112]. Доля гелия в модельных смешанных пузырьках составляла около 30 %, в атомных долях.

Баллистические каскады столкновений инициировали быстрыми ионами урана-235, чтобы имитировать воздействие ядер отдачи от альфа-распада плутония-239. Ионы урана-235 имели кинетическую энергию 87.7 кэВ, совпадающую со средней энергией ядра отдачи при альфа-распаде ядра ^{239}Pu .

Модельные газовые пузырьки размещали в центре изолированных кристаллитов PuO_2 кубической формы, линейный размер которых составлял 32 постоянных решетки (17.3 нм) во всех трех направлениях (Рисунок 4.1). Наличие свободной поверхности обеспечивало беспрепятственную деформацию кристалла при развитии каскада столкновений. Каскады создавали на расстоянии от 1.5 нм до 2.3 нм от центра пузырька. Рассматривали различные направления вектора скорости иона отдачи ^{235}U .

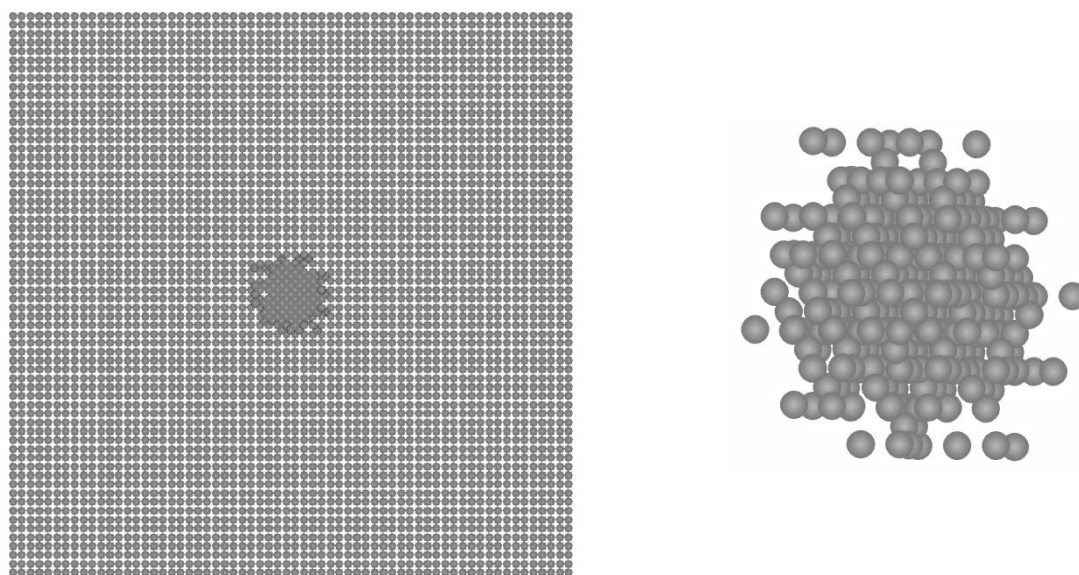


Рисунок 4.1. Модельный кристаллит PuO_2 и гелиевый пузырек из 312 атомов в начале вычислительного эксперимента. Показаны катионы плутония, анионы кислорода не изображены, для улучшения наглядности.

4.2.2. Взаимодействие атомов ксенона с окружением

Взаимодействие всех частиц моделировали парными потенциалами, построенными на базе набора MOX-07 [8-9], которые при больших энергиях столкновений, на расстояниях менее 0.1 Å, были продолжены потенциалами экранированного взаимодействия ядер ZBL, как это описано в Главе 1. Потенциалы взаимодействия атома ксенона с окружением также представляли в форме (1.18):

$$U_{ij}(R_{ij}) = K_E \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + \frac{A_{1,ij} \exp\{-B_{1,ij} \cdot R_{ij}\} + A_{2,ij} \exp\{-B_{2,ij} \cdot R_{ij}\} + A_{3,ij} \exp\{-B_{3,ij} \cdot R_{ij}\}}{R_{ij}},$$

где i, j – индексы частиц, R_{ij} – расстояние между частицами i, j .

Аналогично потенциалам, рассмотренным в Главе 1, параметры функции (1.18) для ксенона были подобраны таким образом, чтобы экранированное отталкивание ядер ZBL воспроизводилось на расстояниях, меньших 0.1 Å.

На средних расстояниях порядка ангстрем, потенциалы взаимодействия ксенона с ионами плутония и кислорода основывали на первопринципных расчетах других авторов [58] и [138]. В дальнейшем соответствующие наборы потенциалов обозначены римскими цифрами I [58] и II [138]. Расчётные данные [58] и [138] в настоящей работе были аппроксимированы функцией (1.18) в диапазоне расстояний от 1.5 до 4 Å. В наборе I, потенциал $U[\text{Xe-Pu}^{4+}]$ полагали совпадающим с потенциалом $U[\text{Xe-U}^{4+}]$, поскольку ионы Pu^{4+} и U^{4+} имеют изоэлектронные внешние s- и p-электронные оболочки. Допустимость такого приближения подтверждается первопринципными расчетами (например, [137]), которые дают близкие потенциалы $U[\text{Xe-Pu}^{4+}]$ и $U[\text{Xe-U}^{4+}]$.

Взаимодействие атома гелия с ионами кислорода, плутония и урана описывали Потенциалами I из Глав 1–2. Для пар Хе–Не, Не–Не и Хе–Хе на средних расстояниях использовали эмпирические потенциалы, восстановленные из экспериментальных данных, полученных в газовой фазе [139]. Значения параметров приведены в Таблице 3.1. Использование большого количества значащих цифр обусловлено высокой чувствительностью функции (1.18) к значениям параметров.

Параметры потенциалов взаимодействия ксенона с ионами урана, плутония и кислорода, а также ксенона и гелия между собой

Пара	A_1 , эВ	B_1 , Å ⁻¹	A_2 , эВ	B_2 , Å ⁻¹	A_3 , эВ	B_3 , Å ⁻¹
Xe-O ²⁻ I	2123.49	2.40064	0.003704	10.867	4189.67	5.2624
Xe-U ⁴⁺ I	4721.81	2.21495	0.003704	10.8669	62821.62	4.87963
Xe-Pu ⁴⁺ I	4721.81	2.21495	0.003704	10.8669	62821.62	4.87963
Xe-O ²⁻ II	39397.1	4.13033	0.003704	10.867	36727.11	33.1545
Xe-U ⁴⁺ II	3147769	5.05607	0.003704	10.8669	433954	5.04466
Xe-Pu ⁴⁺ II	2348883	4.94631	0.003704	10.8669	409202	5.32803
Xe-Xe	4739.37	2.44121	0.003704	10.8669	34921.7	4.83077
He-Xe	1493.05	3.10809	-0.66563	5.38453	-0.002	0.912592
He-He	75.0261	3.34829	-0.98013	1.71234	-0.00207	0.839161

Для ксенона, здесь и далее, Потенциалы I основаны на расчётах [58] (R.W. Grimes et al., 1990), Потенциалы II – на расчётах [138] (A.E. Thompson et al., 2014).

Уравнения движения интегрировали методом «с перешагиванием» и шагом $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-17}$ с, что в $10 \div 50$ раз меньше шагов, обычно применяемых для моделирования оксидных топливных кристаллов без высокоэнергетических столкновений.

4.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.3.1. Энергия пузырьков, взаимодействовавших с баллистическим каскадом

Конкретные количества атомов ксенона и гелия в пузырьках приведены в Таблице 4.2. Здесь, $\cos(\theta)$ — это косинус угла, под которым вектор скорости ядра отдачи был ориентирован относительно направления на центр пузырька. В частности, $\cos(\theta) = 1$ означает, что ядро отдачи двигалось прямо к центру.

Параметры вычислительных экспериментов

Выч. эксперимент	Количество атомов Хе	Количество атомов Не	Набор потенциалов	$\cos(\theta)$
1	92	36	I	0.923
2	92	36	I	0.886
3	92	36	I	0.911
4	94	30	I	1.000
5	26	6	I	1.000
6	92	36	II	0.923
7	104	0	II	0.923
8	104	0	II	0.911
9	80	72	II	0.886
10	80	72	II	0.911
11	32	0	I	1.000
12	0	312	I	1.000

Энергии, передаваемые пузырьку от ядра отдачи или каскада столкновений, находились в диапазоне от 150 эВ до 79.9 кэВ. Последнее значение составляет 91 % от начальной энергии ядра отдачи. Во всех случаях энергия пузырька падала до значений ниже 500 эВ в течение первых 0.1 пс после удара. На Рисунке 4.2 показана зависимость энергии от времени для вычислительного эксперимента № 7 (Таблица 4.1), где пузырёк получил от ядра отдачи максимальную энергию.

Как видно на примере Рисунка 4.2, энергия баллистического каскада столкновений передавалась пузырькам сравнительно быстро, за время в пределах 0.08 пс.

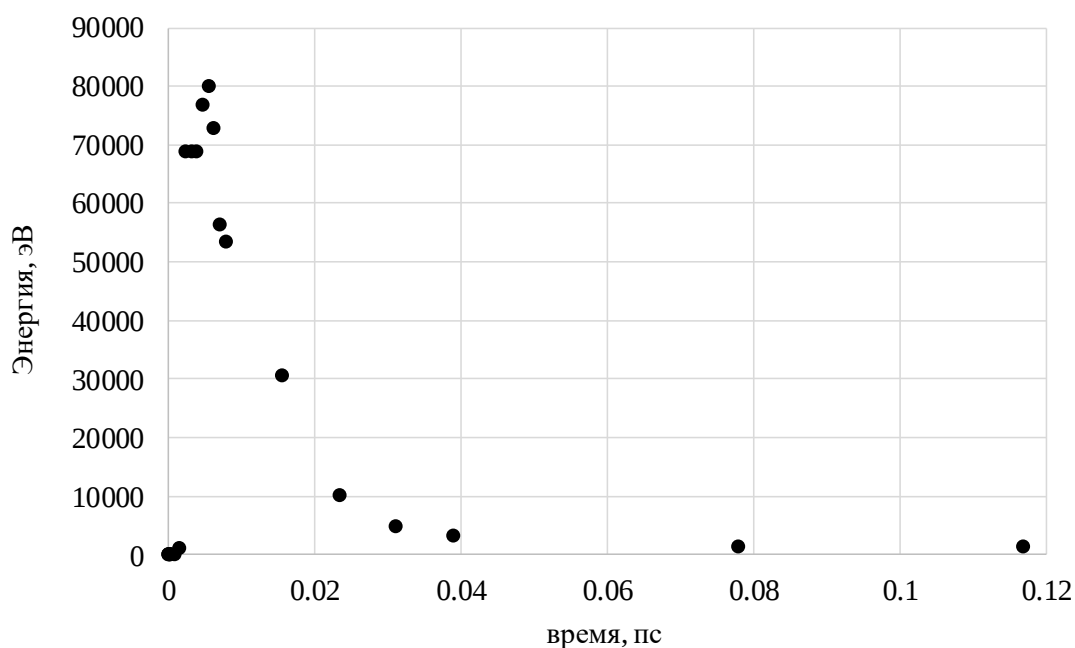


Рисунок 4.2. Энергия пузырька после взаимодействия с ядром отдачи, в зависимости от времени. Показаны данные для вычислительного эксперимента № 7 из Таблицы 4.2.

В Таблице 4.3 сопоставлены энергии, полученные ксеноновыми пузырьками в схожих вычислительных экспериментах, различавшихся только потенциалами взаимодействия (набор I либо II). Видно, что при использовании Потенциалов II пузырьки ксенона получали в среднем значительно большую энергию, чем при Потенциалах I, что может быть связано с большей жёсткостью Потенциалов II при высоких энергиях взаимодействия. В крайнем правом столбце Таблицы 4.3 приведены времена, за которые максимальная энергия пузырька понижалась в 10 раз. Эти времена от выбора потенциалов не зависели. Интенсивный энергообмен при использовании Потенциалов II несколько увеличивал число высвобождаемых атомов (Таблица 4.4). Отметим также, что в смешанных пузырьках, атомы ксенона получали значительно большую энергию по сравнению с атомами гелия.

Энергии, переданные баллистическими каскадами ксеноновым
пузырькам

Направление ($\cos \theta$)	Потенциалы	Энергии, эВ	Время снижения в 10 раз, фс
0.923	I	2624	7.0
	II	79885	5.5
0.911	I	464	7.0
	II	14067	7.8
0.886	I	271	7.8
	II	68126	7.0

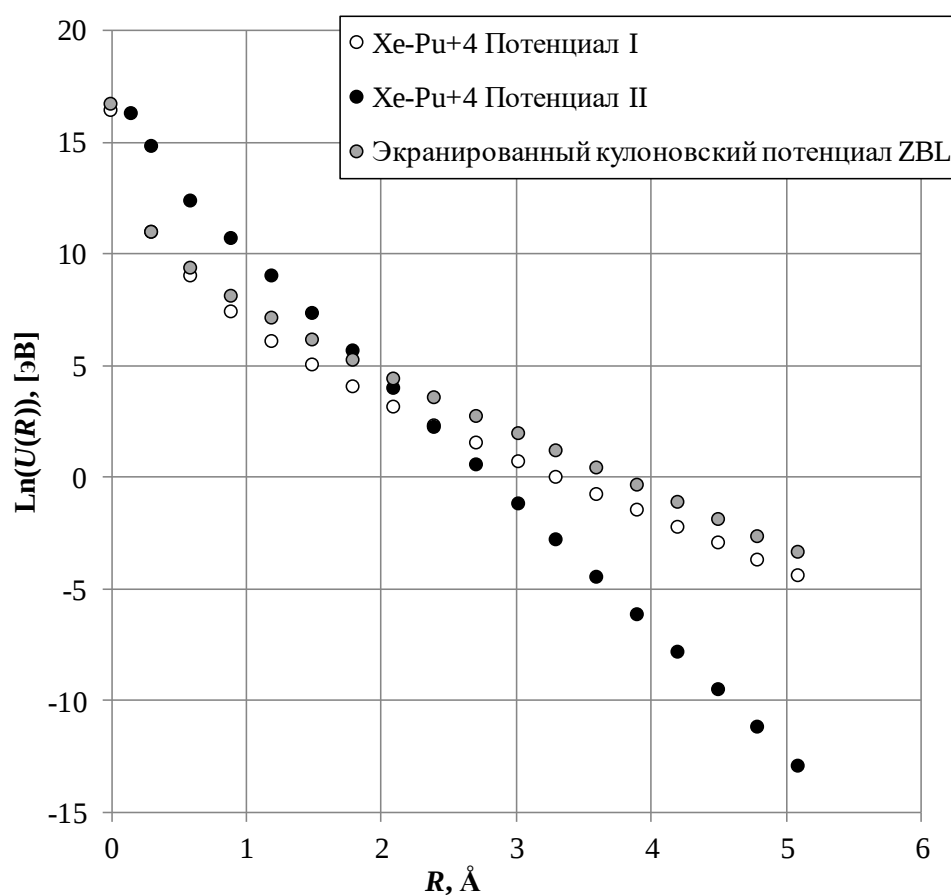


Рисунок 4.3. Потенциалы взаимодействия атома ксенона с ионом плутония

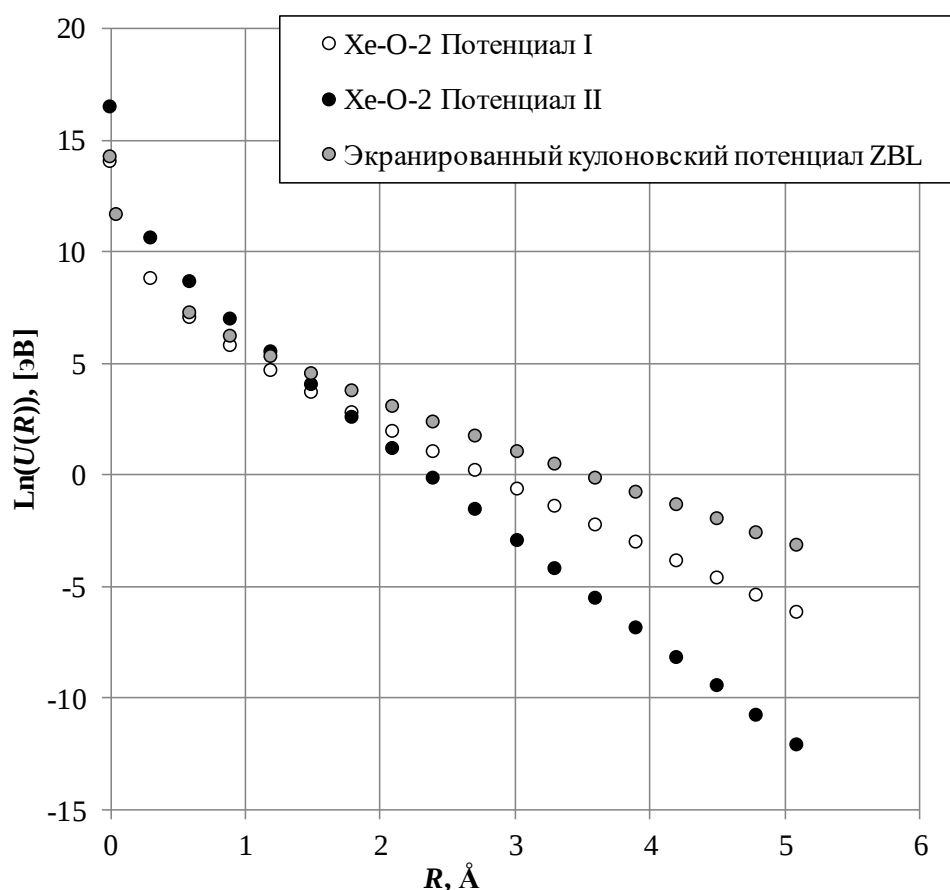
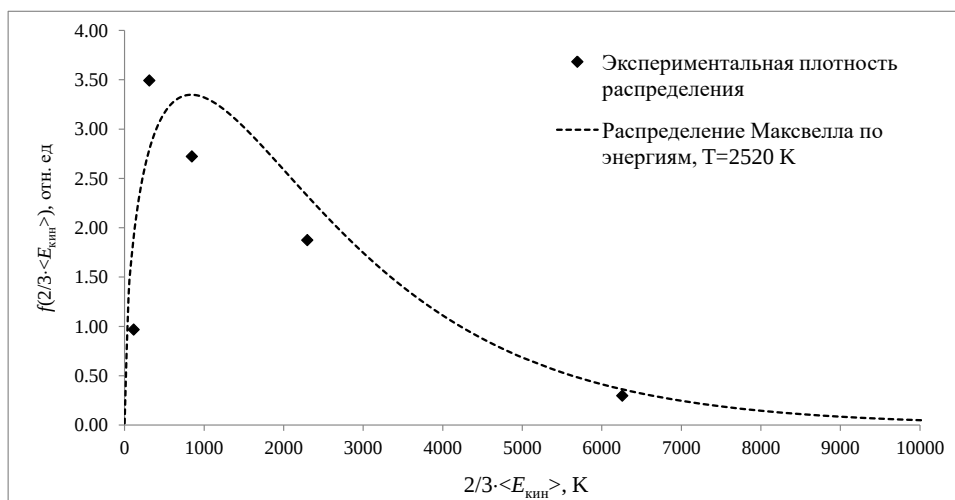


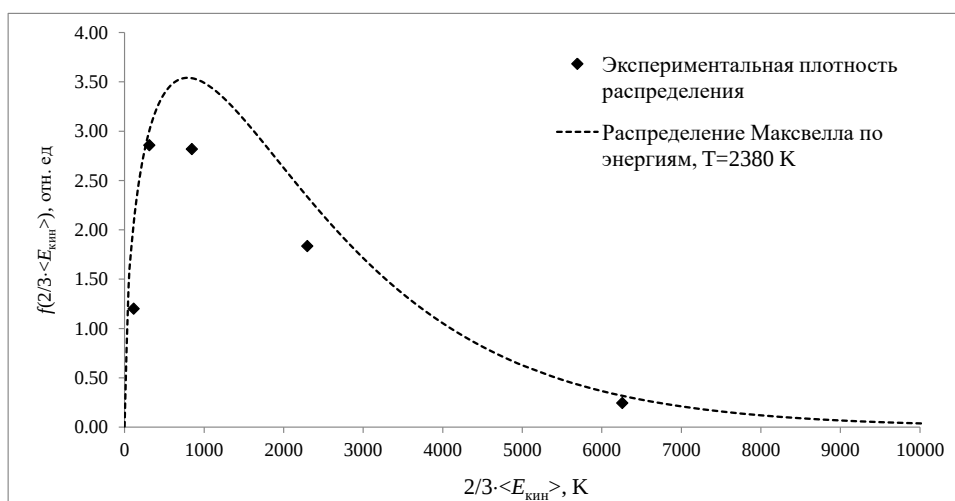
Рисунок 4.4. Потенциалы взаимодействия атома ксенона с ионом кислорода

Наборы потенциалов I и II сопоставлены между собой на Рисунках 4.3–4.4. Видно, что потенциал Xe-Pu^{4+} из Набора II имеет существенно большую жёсткость по сравнению с набором I, а также с экранированным кулоновским потенциалом ZBL. В диапазоне расстояний от 0.1 Å до 2 Å это означает большее отталкивание, тогда как на расстояниях свыше 2 Å – ускоренное ослабление взаимодействия. Аналогичным образом, в несколько меньшей степени, различаются и потенциалы Xe-O^{2-} . Можно предположить, что именно жёсткостью потенциала Xe-Pu^{4+} определялась энергия, передаваемая ксеноновому пузырьку. На Рисунке 4.5 показаны примеры распределения атомов гелия по скоростям после взаимодействия гелиевого пузырька с каскадом столкновений, в момент максимума суммарной энергии пузырька. Видно, что эти распределения не являются максвелловскими, их максимумы сдвинуты в сторону более низких значений энергии.

Моделирование показало, что распределение атомов в пузырьке по скоростям становилось максвелловским за времена порядка $1.5 \cdot 10^{-11}$ с.



a)



b)

Рисунок 4.5. Распределение атомов гелия в пузырьке по энергиям при максимуме суммарной энергии пузырька: а) взаимодействие с каскадом, инициализированным на расстоянии 1.5 нм от центра пузырька; б) каскад был инициализирован на расстоянии 2.3 нм от центра.

4.3.2. Перерастворение ксенона и гелия

В Таблице 4.4 приведены данные, характеризующие устойчивость пузырьков к разрушению каскадами столкновений. Использована та же нумерация вычислительных экспериментов, что и в Таблице 4.2. При

заполнении Таблицы 4.4 считали, что атомы покинули пузырек, когда их смещения превышали 4 постоянные решетки ($21.2 \text{ \AA}$).

Таблица 4.4

Влияние баллистических каскадов столкновений на газовые пузырьки

Экспе- ри- мент	Максимальная энергия, эВ			Максимальное перемещение, $\text{\AA}$		Атомы, покинувшие пузырёк*	
	Пузырёк	Xe	He	Xe	He	Xe	He
1	8460	6040	27.1	24.8	40.3	1	4
2	1550	761	11.1	24.9	37.6	1	3
3	6260	5980	194	58.0	48.0	1	10
4	296	15.3	4.57	28.7	46.9	0	5
5	156	17.2	3.34	7.35	11.7	0	2
6	29200	13500	21.1	31.1	26.5	2	8
7	79900	68550	—	35.5	—	5	—
8	14100	10600	—	20.5	—	2	—
9	76400	73150	20.4	78.1	51.0	1	27
10	1100	622	120	10.4	29.3	0	4
11	2330	1490	—	29.2	—	2	—
12	5740	—	5635	—	Выход**	—	2

* Атомы гелия считались покинувшими пузырёк, когда их смещения превосходили 4 постоянные решётки ($21.2 \text{ \AA}$). Выход атомов ксенона регистрировали визуально, поскольку такие атомы оказывались далеко за пределами пузырька.

** Атом вышел из модельного кристалла через поверхность.

Пузырьки, как гелиевые, так и ксеноновые, полностью каскадами столкновений не разрушались. Вместо этого, из пузырька выбивались лишь несколько атомов. Такое поведение пузырьков наблюдали и другие авторы в

предыдущих работах [115, 122]. Высвобождение быстрых атомов происходило практически в «момент удара» каскада за время, существенно меньшее периода тепловых колебаний атомов, около $1 \cdot 10^{-14}$ с (рис. 2-5).

Энергия каскада передавалась отдельным атомам, которые могли отрываться от пузырька, либо оставаться в нем. В первом случае оставшаяся часть пузырька получала относительно небольшую энергию, соответствующую локальной температуре в пределах 2500 К. Энергии высвобождаемых атомов достигали тысяч электронвольт (до 70000 эВ при Потенциалах II), особенно высокими эти значения могли быть для атомов ксенона.

На Рисунке 4.6 представлена характерная зависимость смещения вылетевшего из пузырька быстрого атома ксенона r от его энергии E в координатах r vs $\ln(E_0/E)$. Здесь E_0 – наивысшая энергия атома. Почти вся энергия (73150 эВ) была потеряна атомом за первые 0.08 пс. Его смещение за это время составило 60 Å, что соответствует тормозной способности среды $|dE/dx| = 1220$ эВ/Å. Аналогичным образом, отдельные быстрые атомы гелия выходили из «чистых» гелиевых пузырьков (например, вычислительный эксперимент № 12 в Таблице 4.1, Рисунок 4.7).

Атомы ксенона, даже при получении больших энергий, могли оставаться в пузырьке. Тогда, их энергия постепенно распределялась по остальным атомам. Средняя энергия атома соответствовала локальной температуре пузырька выше 20 000 К. Под локальной температурой здесь понимаем величину, равная двум третям средней кинетической энергии атомов $2/3 \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle$, выраженной в кельвинах. Эта высокая энергия кластера уменьшалась на порядок за время $\sim 10^{-13}$ с.

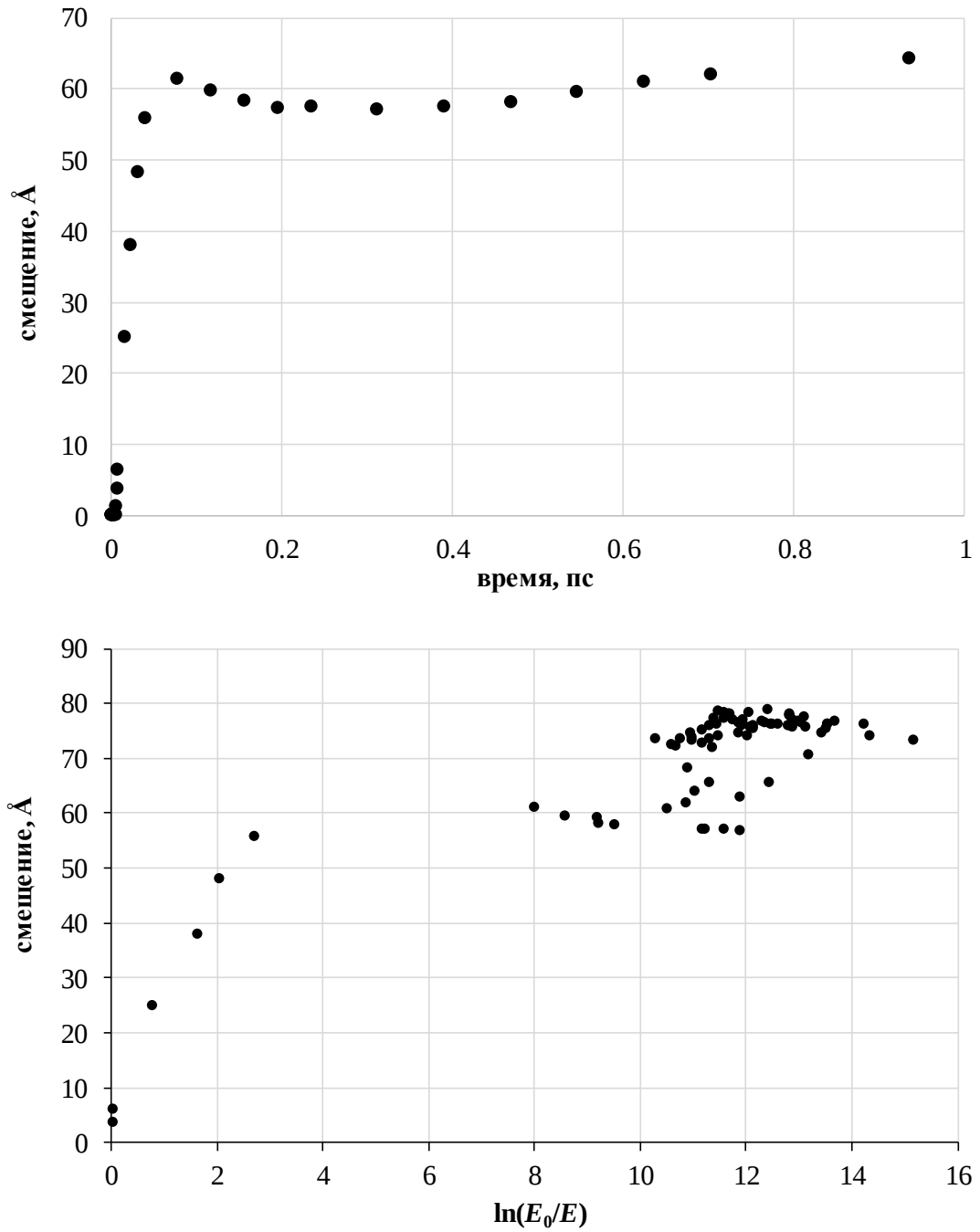


Рисунок 4.6. Характерные зависимости смещения быстрого атома ксенона, вылетающего из пузырька, от времени и относительной энергии E/E_0 . Здесь E_0 — максимальная энергия атома. Показаны данные для вычислительного эксперимента № 9 из Таблиц 4.1 и 4.4. Зависимость от времени ограничена первой пикосекундой, для выделения начального участка.

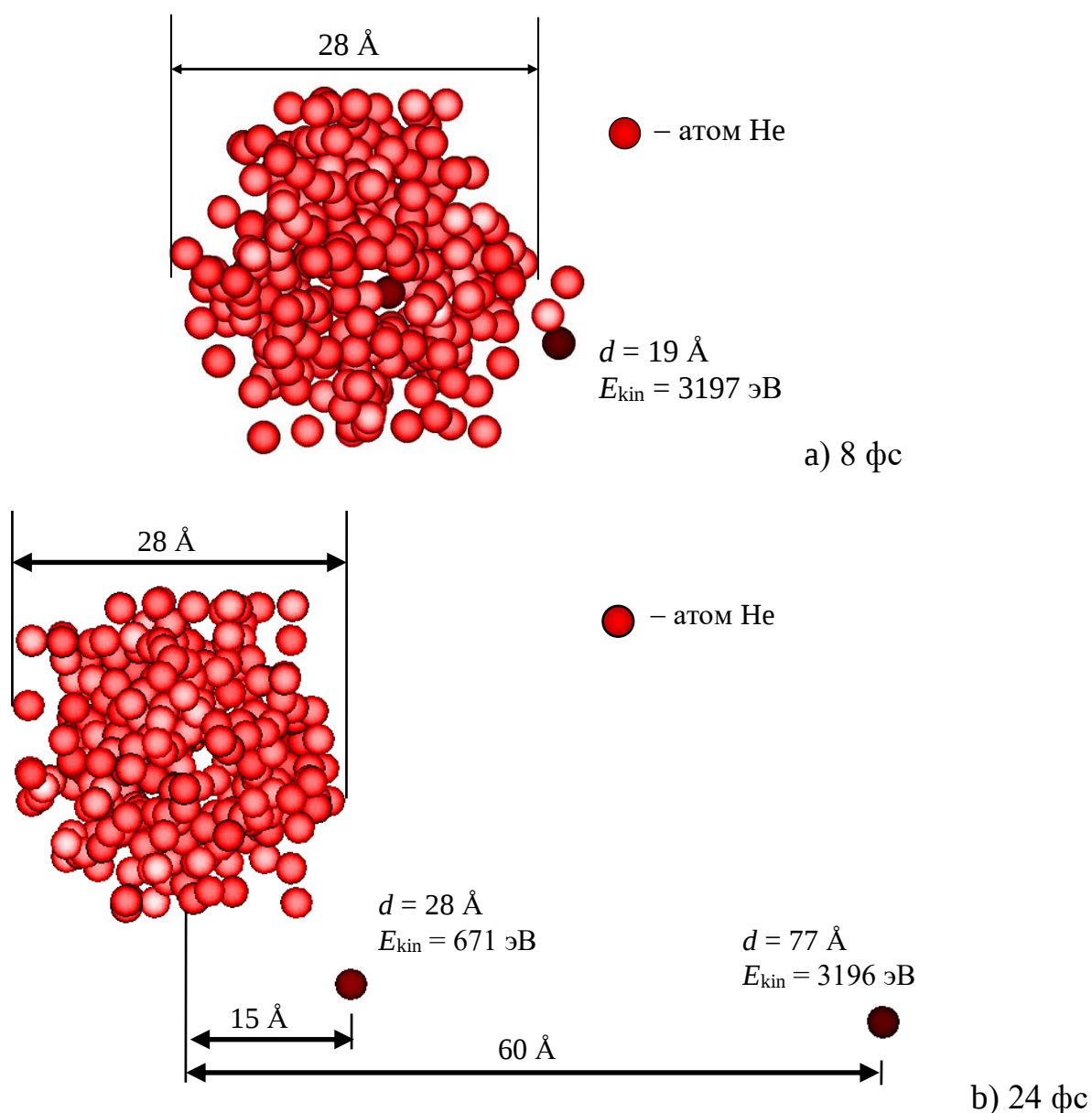


Рисунок 4.7. Процесс выхода быстрых атомов гелия из пузырька.

Интенсивность цвета атома пропорциональна логарифму кинетической энергии. Время, прошедшее с момента удара ядра отдачи: 8 фс (а); 24 фс (б).

При релаксации смешанного гелий-ксенонового пузырька атомы гелия быстро переходили из центральной области кластера во внешнюю область, граничащую с кристаллической матрицей. Это могло быть вызвано использованием потенциалов взаимодействия, моделирующих относительно сильное связывание гелия с катионами кристалла. После воздействия каскада столкновений атомы гелия высвобождались с поверхности пузырька,

диффузионно перемещаясь в поврежденную каскадом кристаллическую решетку. Этот процесс заканчивался в течение $5 \cdot 10^{-12}$ с, по мере достижения атомами границ поврежденной области. Кластеры атомов ксенона оставались компактными, однако изменяли форму, предположительно вытягиваясь в сторону радиационного повреждения кристаллической решетки (Рисунок 4.8).

4.3.3. Влияние пузырьков на форму поля деформации, создаваемого баллистическим каскадом

Результаты работы показывают, что газовые пузырьки, как гелиевые, так и ксеноновые, влияют на форму и протяжённость поля деформаций, создаваемого каскадом столкновений. Примеры таких полей, формировавшихся после прохождения каскадом гелиевого пузырька, приведены на Рисунок 4.9 а,б. Для сравнения (Рисунок 4.9 с), показано поле деформаций, созданное таким же каскадом столкновений в бездефектном PuO_2 , характеризующееся заметно более симметричной формой.

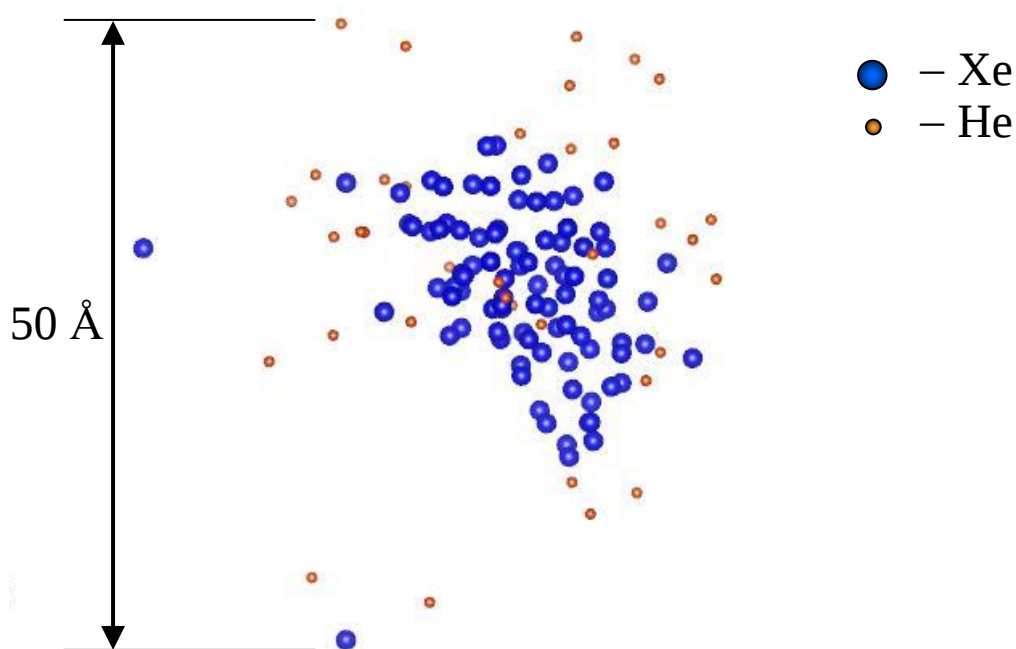


Рисунок 4.8. Конфигурация смешанного пузырька Хе-Не, поврежденного модельным каскадом столкновений, полученная в численном эксперименте № 6 из Таблицы 4.1. Атомы ксенона показаны сферами большего размера, гелий - меньшими. Время, прошедшее с момента удара, составляет 13 пс.

Рисунок подготовлен с использованием программного обеспечения для визуализации VESTA [140].

4.3.4. Пороговые энергии смещения атома ксенона

Энергия, передаваемая ксеноновому пузырьку при использовании Потенциалов II, оказалась существенно более высокой, чем при использовании Потенциалов I, что объясняем разницей в жёсткости потенциалов. С целью дальнейшего сопоставления Потенциалов I и II, мы рассчитали пороговые энергии смещения атома ксенона в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$, используя оба набора.

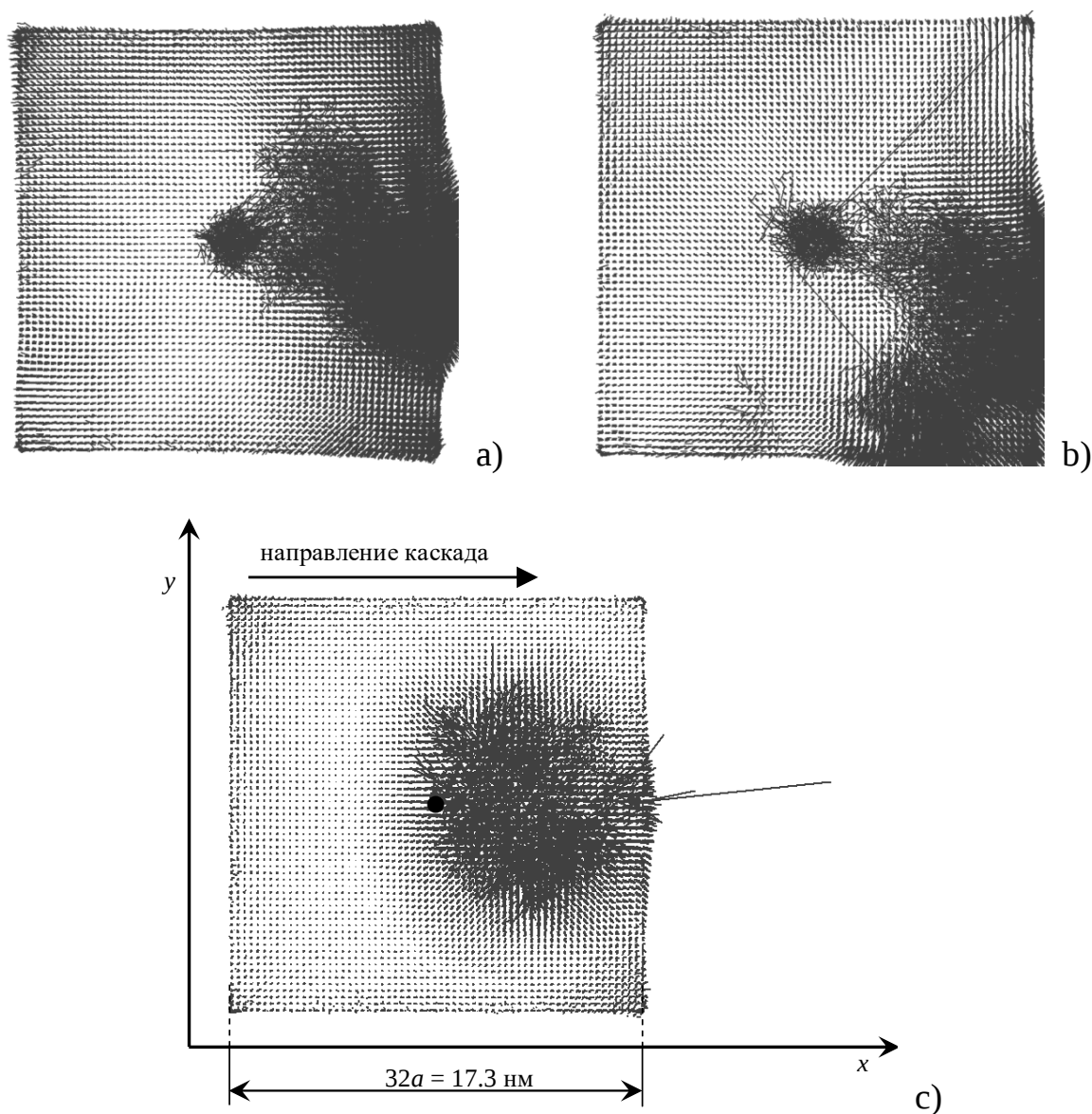


Рисунок 4.9. Поля деформаций, созданные каскадами столкновений после взаимодействия с гелиевыми пузырьками: а) каскад инициализирован на расстоянии 1.5 нм от центра пузырька; б) каскад инициализирован на расстоянии 2.3 нм от центра; в) каскад в отсутствие пузырька.

Под пороговой энергией смещения атома ксенона понимали минимальную кинетическую энергию, необходимую для смещения атома из первоначальной позиции в другое равновесное положение, при условии, что его исходная скорость имеет заданное направление. Пороговые энергии смещения ксенона E_d рассчитывали методом, предложенным в работе [141] (Xiao et al., 2012). Атом ксенона размещали в центре нанокристалла, внутри электронейтральной тривакансии – комплекса, включавшего одну катионную и две анионные вакансии, расположенные рядом. Атому присваивали высокую кинетическую энергию E_0 , вектор скорости ориентировали в одном из трёх направлений: [100], [110] либо [111]. Значением E_d считали наименьшую энергию E_0 , при которой атом ксенона не возвращался в исходную позицию в течение 1 пс. Результаты расчётов приведены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5

Пороговые энергии смещения, рассчитанные для одиночных атомов
ксенона

Кристаллографическое направление	Пороговая энергия смещения, эВ	
	Потенциалы I	Потенциалы II
[100]	375	327
[110]	305	84
[111]	110	20

Из данных Таблицы 4.5 видно, что применение Потенциалов II значительно снижало пороговые энергии смещения по сравнению с Потенциалами I. Установить лучший из двух наборов потенциалов в рамках настоящей работы не представляется возможным. Показано, что уточнение потенциалов взаимодействия атома ксенона с окружением является принципиальной задачей для улучшения молекулярно-динамических моделей накопления и переноса ксенона в кристаллах оксидного топлива.

4.4. Выводы

Рассмотренные баллистические каскады столкновений в принципе могут служить механизмом разрушения пузырьков ксенона и гелия, обеспечивающим перенос радиогенных газов из объема оксидных топливных кристаллов на поверхность и границы зерен. В ходе вычислительных экспериментов, от пузырьков отрывалось не более нескольких атомов, что может означать сравнительно низкую интенсивность перерастворения газов за счет баллистических каскадов. Модельные каскады столкновений могли увеличивать энергию пузырька до значений, соответствующих локальной температуре до 20 000 К. Каскады также способствовали диффузионному переносу гелия из пузырьков в радиационно-поврежденные области кристалла.

5. ВЫХОД ВЕЩЕСТВА С ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ PuO_2 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ

Проведено молекулярно-динамическое моделирование распыления вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 , вызываемого баллистическими каскадами столкновений, связанными с альфа-распадом плутония. Зарегистрирован выход как одиночных ионов, так и кластеров, содержавших до нескольких сотен частиц. Полученные распределения кластеров по размерам характеризуются относительно высокими вероятностями образования больших кластеров. Суммарная кинетическая энергия высвобождаемого материала достигала десятков процентов от полной энергии каскада столкновений. Отдельные ионы, как плутония, так и кислорода, могли приобретать кинетические энергии до нескольких тысяч электрон-вольт. Электрический заряд кластеров в большинстве случаев был близок к нулю, изредка наблюдались кластеры со значительными отрицательными зарядами.

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерной энергетики ставит проблему выброса в окружающую среду опасных альфа-излучающих изотопов, таких как ^{238}Pu , ^{239}Pu и ^{241}Am . В случае ядерной аварии существует опасность для вдыхания людьми аэрозолей альфа-излучающих актинидов. Облучение работников атомной промышленности аэрозолями плутония остается практически важной проблемой [142]. Основным механизмом очистки легких от радионуклидов является их переход из твердой фазы аэрозоля в легочную жидкость и в кровоток. Для изучения процесса очистки легких необходимо понимать механизмы перехода актинидов в окружающую среду. В случае малорастворимых в воде соединений актинидов, таких как диоксид плутония, скорость выхода радиоактивного вещества из твердой фазы определяется взаимодействием

ядер отдачи α -распада с поверхностью кристалла, его частичным разрушением и последующим распылением вещества.

В работах [142-145] был описан механизм перехода плутония из твердой фазы аэрозоля в окружающую жидкость воду. Авторы показали значительную разницу в скоростях растворения $^{238}\text{PuO}_2$ и $^{239}\text{PuO}_2$, предположив, что причиной является различие в удельной активности изотопов плутония по отношению к α -распаду.

Экспериментально установлено [142, 146], что материал, высвобождающийся с поверхности кристалла PuO_2 при контакте с жидкостью, содержит наноразмерные частицы. В работе [142] контакт кристаллов PuO_2 с дистиллированной водой приводил к образованию частиц размером до 10 нм. В работе [146] (J. Diel и J. Mewhinney) обнаружены частицы близкого размера в образцах легочной ткани животных. С другой стороны, при контакте кристаллов PuO_2 с вакуумом генерация наноразмерных частиц не наблюдалась [142].

Детальных моделей взаимодействия продуктов α -распада с поверхностью кристалла авторами [142-146] предложено не было. Представляет интерес прогнозирование интенсивности выхода материала с поверхности диоксидов актинидов в зависимости от окружающей среды, а также распределения генерируемых частиц по размерам. Для решения этих задач может быть полезным компьютерное моделирование.

В настоящей работе проведено молекулярно-динамическое моделирование распыления диоксида плутония с поверхности нанокристаллов, изолированных в вакууме. Методика основана на предыдущем исследовании [147], где изучали распыление PuO_2 , вызванное приповерхностным альфа-распадом и соответствующим баллистическим ударом от каскада столкновений. Материал высвобождался в форме одиночных ионов, нейтральных молекул PuO_2 , а также кластеров из десятков и сотен молекул. Целью настоящего исследования стало уточнение предыдущих результатов

дополнительными расчётами, а также анализ распределения выбиваемых кластеров PuO_2 по размеру и энергии.

5.2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модельная система представляла собой изолированный в вакууме кристаллит PuO_2 кубической формы, состоящий из 393216 ионов (Рисунок 1.2). Линейный размер кристаллита составил 17.3 нм. Для имитации акта альфа-распада в системе создавали быстрый ион урана-235, замещавший один из ионов плутония. Быстрому иону присваивали кинетическую энергию 87.7 кэВ. Направление начальной скорости этого иона отдачи выбиралось отдельно для каждого вычислительного эксперимента. По мере движения ион отдачи взаимодействовал с окружением и создавал баллистический каскад столкновений.

Интегрирование уравнений движения проводилось методом «с перешагиванием». В начальный момент ионы располагали в узлах идеальной решетки. Им приписывали скорости, соответствующие распределению Максвелла при температуре $T = 300$ К. Термостат в ходе моделирования не использовали, чтобы не изменять искусственным образом скоростей быстрых частиц.

Шаг интегрирования по времени был выбран равным $7.8 \cdot 10^{-17}$ с. Такой шаг обеспечивал удовлетворительное сохранение механической энергии во всём диапазоне энергий быстрых частиц, рассмотренных в работе.

Потенциалы взаимодействия описаны в Главе 1.

5.3. ПОРОГОВАЯ ЭНЕРГИЯ СМЕЩЕНИЯ КИСЛОРОДА

Для проверки модели и потенциалов взаимодействия была оценена пороговая энергия необратимого смещения ионов кислорода E_d в чистых оксидах UO_2 и PuO_2 . На первом этапе данного расчета использовалась методика, предложенная в [141] (*H. Xiao et al.*, 2012). В соответствии с этой методикой, одному из центральных ионов кислорода придавали высокую

кинетическую энергию E_0 . Вектор его скорости ориентировали вдоль кристаллографического направления $[100]$, чему соответствовали наименьшие значения E_d кислорода для оксидов ThO_2 , CeO_2 и ZrO_2 в работе [141]. В качестве значения пороговой энергии смещения E_d в выбранном направлении принимали наименьшую энергию E_0 , при которой анион не возвращался в исходный узел решетки в течение 1 пс молекулярно-динамического моделирования.

Используя подход [141], мы получили следующие пороговые значения энергии необратимого смещения кислорода в направлении $[100]$: $E_d[\text{UO}_2] = 31$ эВ и $E_d[\text{PuO}_2] = 33$ эВ. В случае UO_2 значение завышено по сравнению с экспериментальной рекомендацией [148], равной 20 эВ. Данных по PuO_2 нам не известно. Сяо и др. в работе [141] получили следующие пороговые энергии смещения кислорода в направлении $[100]$: $E_d[\text{ThO}_2] = 17.5$ эВ, $E_d[\text{CeO}_2] = 20.0$ эВ, $E_d[\text{ZrO}_2] = 14.0$ эВ. Таким образом, в случае строго выбора направления $[100]$ результаты наших расчетов представляются несколько завышенными.

В работе [149] (B. Dacus et al., 2019) для расчета пороговой энергии смещения использовались случайные направления перемещения относительно осей симметрии кристалла. По аналогии, в настоящей работе рассмотрели три случайных направления начальной скорости быстрого аниона, близких к направлению $[100]$, но не совпадавших с ним. Наименьшие значения E_d были получены в направлении, заданном единичным вектором $(0,91, -0,33, 0,24)$. В этом направлении мы получили $E_d[\text{UO}_2] = 22$ эВ и $E_d[\text{PuO}_2] = 28$ эВ. Оба значения считаем верхними оценками E_d кислорода, полученными в рамках данной работы, поскольку могли существовать направления, в которых пороговая энергия смещения получилась бы ещё меньшей.

Оценка $E_d[\text{UO}_2] = 22$ эВ близка к эмпирической рекомендации 20 эВ из [148]. В [138] для потенциалов Морелона было получено значение $E_d[\text{UO}_2] = 15$ эВ; потенциалы Базака (Basak et al. [40]) дали более высокое значение E_d

= 30 эВ, а для потенциалов Купера (Cooper et al. [150]) и Якуба (Yakub et al. [56]) оно составило 35 эВ.

5.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛИТОВ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

5.4.1. Характер взаимодействия баллистических каскадов с поверхностью

Динамика развития баллистических каскадов столкновений в настоящей работе качественно совпадает с известным моделированием [29] и [31]. Во всех вычислительных экспериментах поврежденная область кристаллической решетки достигала максимального размера в течение первой пикосекунды, после чего начиналась постепенная релаксация. Аналогично работе [29], в ряде вычислительных экспериментов зарегистрировано образование субкаскадов. Эти субкаскады имели размеры в несколько нанометров и были отделены от основного поврежденного участка.

Характерные картины распыления материала с поверхности модельных кристаллитов под действием каскада столкновений представлены на Рисунках 5.1-5.2. С поверхности отрывались как одиночные молекулы, так и кластеры. Количество высвобождаемой материи характеризовалось большим разбросом. В среднем, как и ожидали, эта величина зависела от глубины начального альфа-распада и от направления движения ядра отдачи относительно поверхности. Результаты усреднения по направлениям приведены в Таблице 5.1. Для каскадов, распространявшихся параллельно поверхности, количество распыленного материала существенно превышало средние значения.

К концу вычислительного эксперимента (15.6 нс) повреждения поверхности кристаллита во многом залечивались, выход материала с поверхности прекращался.

Средняя интенсивность распыления материала баллистическими каскадами столкновений, перпендикулярными поверхности

Глубина инициализации каскада столкновений относительно поверхности, нм	Среднее количество распыленных атомов плутония
2.16	119
3.74	92
5.32	59
6.9	34
8.48	19

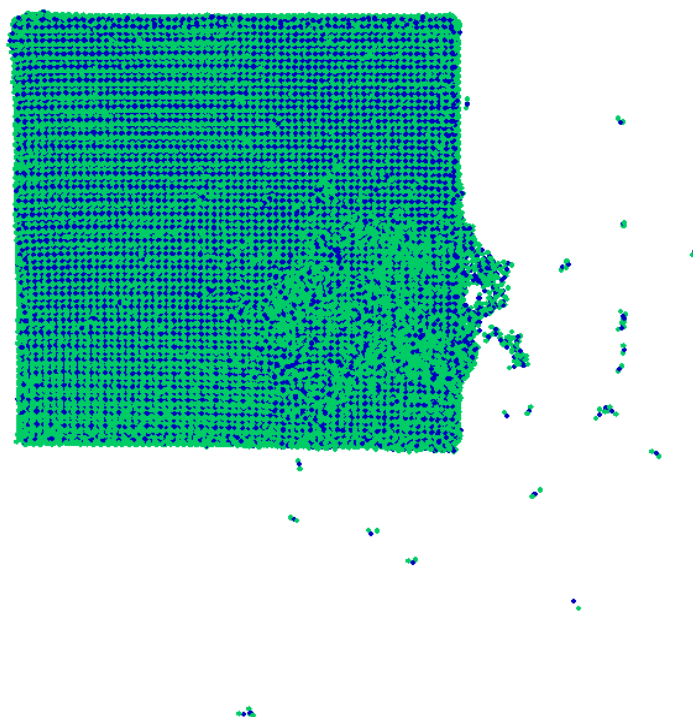


Рисунок 5.1. Распыление материала с поверхности модельного кристалла, вызванное каскадом столкновений. Время эволюции системы составило 7800 фс.



Рисунок 5.2. Формирование крупных кластеров в процессе выброса материала. Время эволюции системы составило 15600 фс.

В Таблице 5.1 указаны средние количества атомов плутония, покидавших кристалл под воздействием каскадов столкновений, в зависимости от расстояния между точкой инициализации каскада и поверхностью. Во всех вычислительных экспериментах, использованных для заполнения Таблицы 5.1, вектор скорости исходного иона отдачи ^{235}U направляли перпендикулярно поверхности. Видно, что баллистические каскады вызывали распыление материала, если были инициированы на глубине в пределах 10 нм.

5.4.2. Распределение распыленных кластеров по размерам

Распределение высвобожденных кластеров по размерам изучили с использованием 20 вычислительных экспериментов. Баллистические каскады инициировали на глубинах от 2.16 до 5.32 нм. В большинстве случаев, вектор скорости первичного атома ориентировали параллельно поверхности либо в сторону поверхности под разными углами, поскольку в таких случаях каскады больше способствовали выходу материала. Распределения кластеров по размерам, полученные для различных каскадов, оказались схожими. Примеры таких распределений представлены на Рисунках 5.3-5.5. Для сравнения также

построены графики экспоненциального распределения, наиболее точно описывающие малые размеры кластеров.

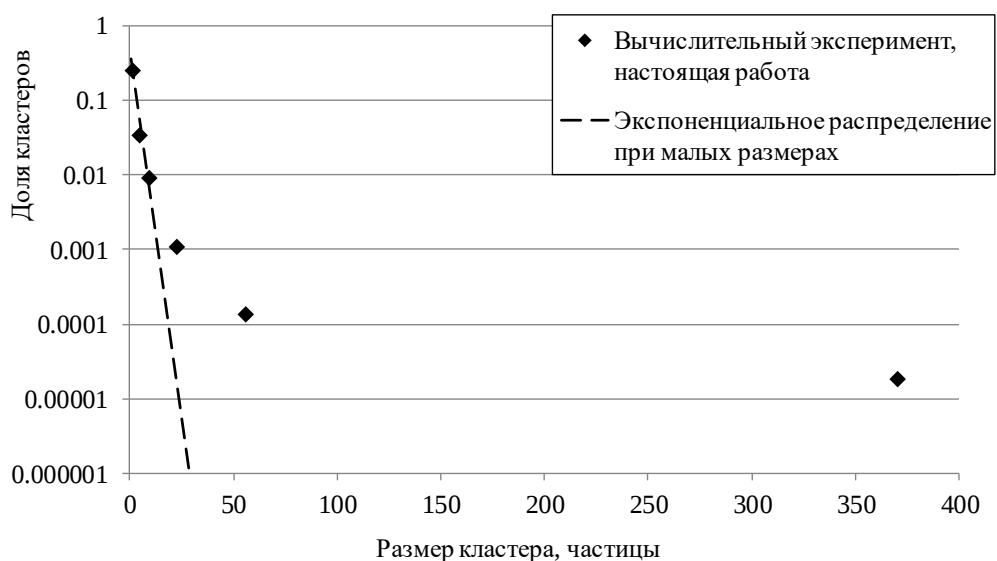


Рисунок 5.3. Распределение кластеров распыленного материала по размерам. Максимальный размер кластера составил 949 частиц, а полная кинетическая энергия высвобожденного материала — 31720 эВ.

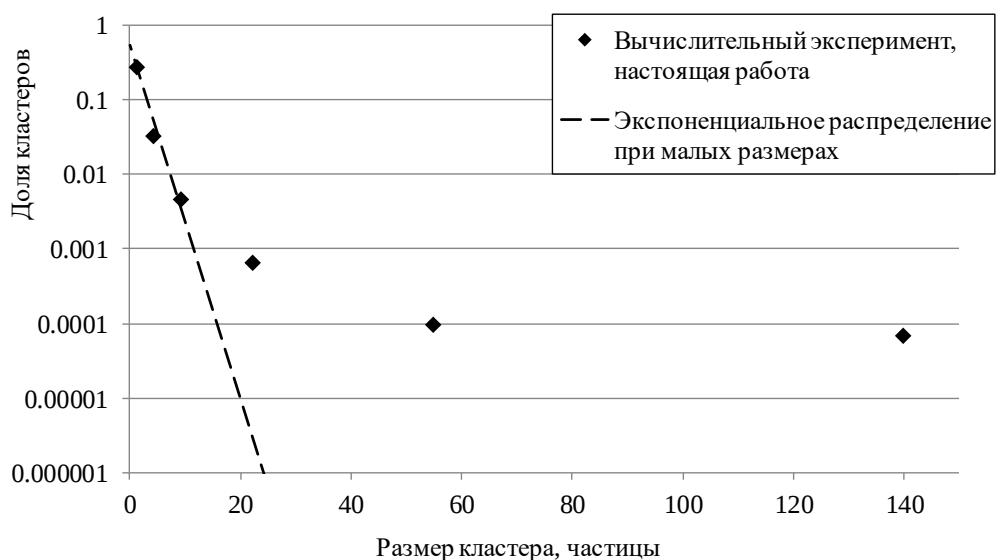


Рисунок 5.4. Распределение кластеров распыленного материала по размерам. Максимальный размер кластера составил 239 частиц, а полная кинетическая энергия высвобожденного материала — 19670 эВ.

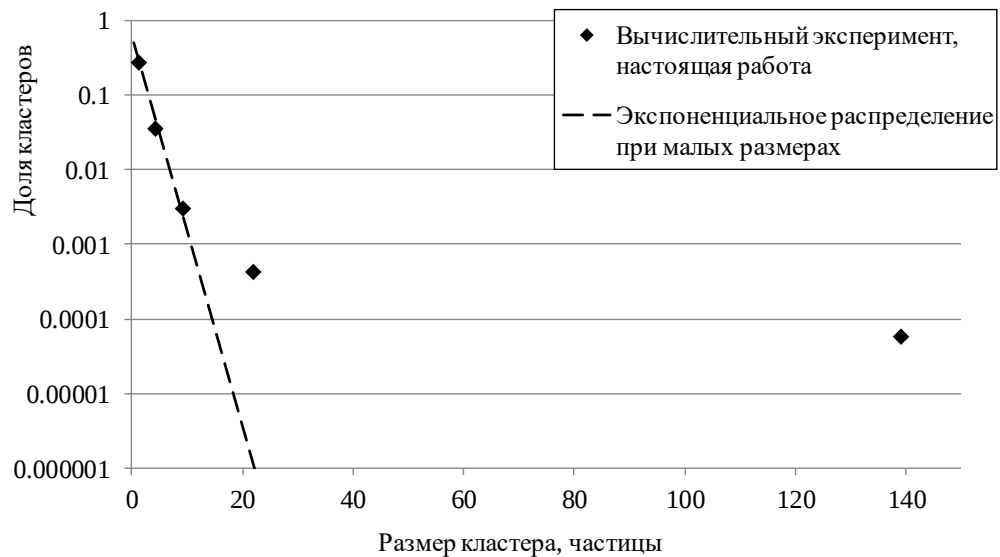


Рисунок 5.5. Распределение кластеров распыленного материала по размерам.

Максимальный размер кластера составил 322 частицы, а полная кинетическая энергия высвобожденного материала — 4880 эВ.

Из Рисунков 5.3-5.5 видно, что вероятности образования крупных кластеров были принципиально более высокими, чем могло бы предсказывать экспоненциальное распределение. Максимальный зарегистрированный размер кластера составил 949 частиц.

Максимальный кластер из 949 частиц имел электрический заряд $+4e$. В пределах $\pm 4e$ находились заряды большинства кластеров. Однако, заряд кластера из 322 частиц, рассмотренного на Рисунке 5.5, составил $-14e$. Был также зарегистрирован кластер из 141 частицы с зарядом $-24e$, что свидетельствует о возможности образования кластеров со значительными относительными зарядами. Указанные целочисленные заряды соответствуют приближению, в котором катионы имеют заряд $+4e$, а заряд анионов равен $-2e$.

Максимальная, по всему набору вычислительных экспериментов, суммарная кинетическая энергия высвободившихся кластеров составила 31720 эВ, что даёт 36 % от полной энергии начального ядра отдачи, создавшего каскад столкновений. Отметим также, что единичные распыленные ионы, как плутония, так и кислорода, могли иметь кинетическую энергию до нескольких тысяч электрон-вольт.

5.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ КАСКАДОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

5.5.1. Особенности модельной системы

В предыдущем разделе рассмотрено распыление материала с поверхности нанокристаллов PuO_2 , имевших кубическую форму. Соответственно, их свободная поверхность была образована кристаллографическими плоскостями типа (100). Однако, наименьшей поверхностной энергией в кристалле PuO_2 , характеризуются плоскости (111). Это же верно и для кристаллов диоксида урана. Представляет интерес взаимодействие каскадов столкновений с поверхностью кристаллов PuO_2 , образованной плоскостями такого типа.

В отличие от предыдущих исследований, модельными системами были кристаллиты PuO_2 идеальной октаэдрической формы, ограниченные только плоскостями (111). Кристаллы включали 390108 ионов (Рисунок 5.6). Каскады столкновений, аналогично предыдущим работам, инициировали ядром отдачи альфа-распада ^{235}U с кинетической энергией 87.7 кэВ на расстояниях 2.16 и 3.24 нм от поверхности. Ньютоновские уравнения движения интегрировали методом «с перешагиванием» и временным шагом $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-17}$ с.

Идеальный нанокристалл, в котором создавали каскады столкновений, был предварительно приведён в равновесное состояние молекулярно-динамическим расчётом при 300 К в течение 1 пс. Эволюцию самих каскадов столкновений отслеживали в течение 15.6 пс.

Потенциалы взаимодействия совпадали с теми, что использовались при расчётах Раздела 5.4 и описаны в Главе 1, формула (1.18).

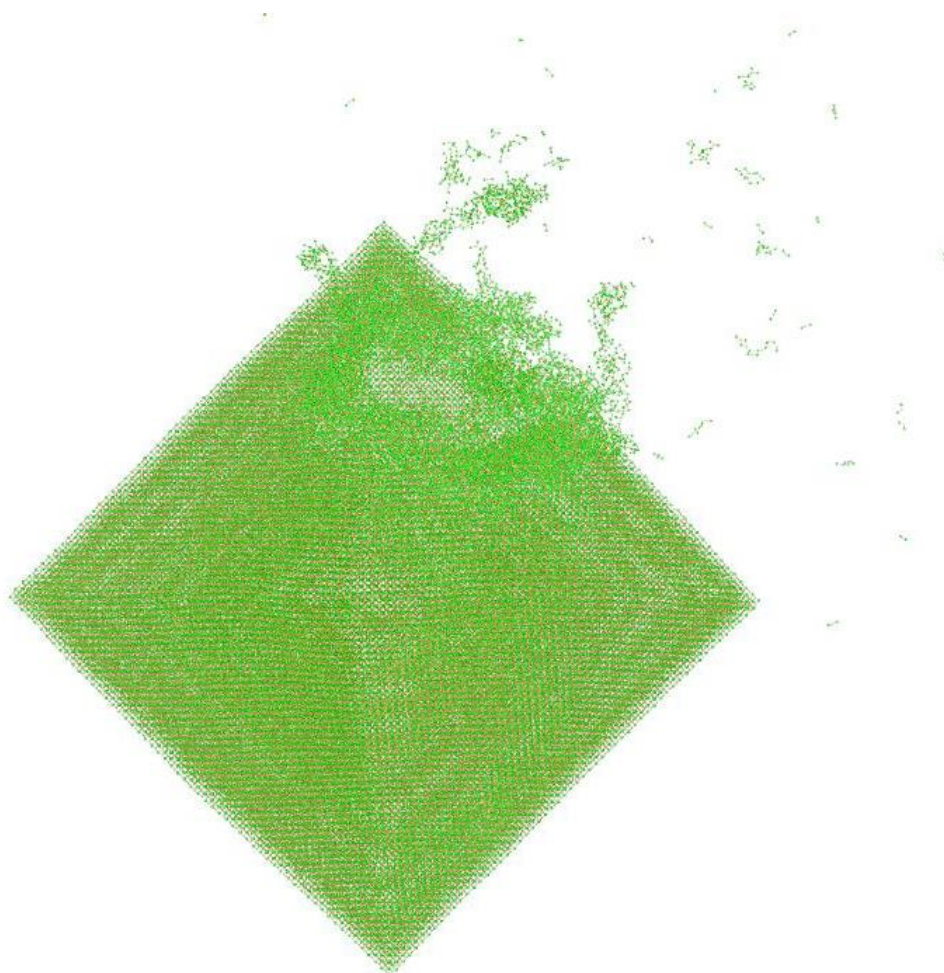


Рисунок 5.6. Распыление вещества с поверхности октаэдрического кристалла PuO_2 под воздействием каскада столкновений. Глубина инициации каскада – 2.16 нм, направление скорости иона отдачи - № 6 из Таблицы 2; время эволюции каскада – 15.6 пс.

В работе осуществлен ряд вычислительных экспериментов, различавшихся начальным положением и направлением исходной скорости быстрого иона отдачи уран-235. Порядковые номера рассмотренных направлений скорости урана-235 и координаты соответствующих единичных векторов приведены в Таблице 5.2. Направление 1 перпендикулярно кристаллографической плоскости (111), направления 2-6 параллельны ей, тогда как направление 7 было выбрано случайным образом.

Точку появления иона отдачи выбирали на прямой, перпендикулярной кристаллографическим плоскостям (111) и проходившей через центр

кристаллита. Расстояние от этой точки до грани кристалла варьировали (параметр «глубина» в Таблице 5.3).

Таблица 5.2

Направления исходной скорости иона отдачи уран-235

Направление, №	x	y	z
1	0.57735	0.57735	0.57735
2	0.707107	-0.707107	0
3	-0.707107	0.707107	0
4	-0.4082	-0.4082	0.8165
5	0.211325	-0.78867	0.577351
6	-0.2113	0.78867	-0.5774
7	0.520208	-0.62932	0.577351

Таблица 5.3

Результаты вычислительных экспериментов

№	направление	глубина, нм	количество распыленных ионов	максимальный кластер	кинетическая энергия, эВ
1	1	1.62	663	36	19112
2	1	2.16	277	18	74337
3	1	2.70	681	62	68360
4	1	3.24	1876	154	47577
5	1	3.78	1575	190	37114
6	1	4.32	315	51	10513
7	1	4.86	571	303	51606
8	1	6.48	13	4	23652
9	2	2.16	844	67	40552
10	2	3.24	1457	363	15236
11	3	3.24	656	53	21266

Таблица 5.3. Продолжение

№	напряжение	глубина , нм	количество распыленных ионов	максималь- ный кластер	кинетическая энергия, эВ
12	4	3.24	673	121	2579
13	5	3.24	102	6	13836
14	7	3.24	1094	280	43048
15	6	2.16	1736	465	30775

Список реализованных вычислительных экспериментов приведен в Таблице 5.3. Для каждого из экспериментов, указаны количества распыленных ионов, максимальный размер кластера, а также суммарная кинетическая энергия рассеянного материала.

5.5.2. Результаты моделирования

В большинстве случаев, кинетическая энергия рассеянного материала составляла значительную долю от начальной энергии иона отдачи (87.7 кэВ). Большой разброс кинетической энергии и количества выбитых ионов обусловлен тем, что отдельные быстрые частицы могли покидать кристаллит без существенного взаимодействия с окружением, унося энергию с собой.

Значения кинетической энергии и максимальные размеры кластеров по порядку величины совпали с рассмотренными выше данными [47], относящимися к разрушению плоскостей типа (100). Тем не менее, размер максимального из полученных кластеров оказался примерно в 2 раза меньшим, чем в Разделе 5.4 (работа [47]), что может указывать на бóльшую устойчивость граней (111) к разрушению каскадами столкновений.

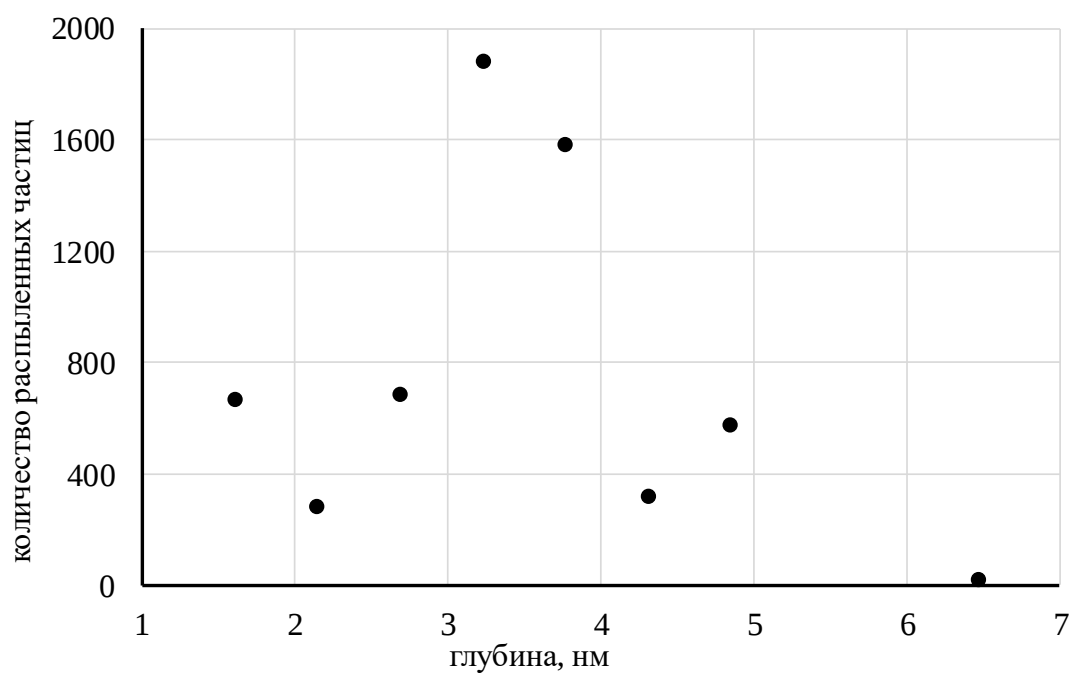


Рисунок 5.7. Количество распыленных частиц в зависимости от глубины инициализации баллистического каскада относительно поверхности.

Скорость первичного иона отдачи была направлена к поверхности, перпендикулярно.

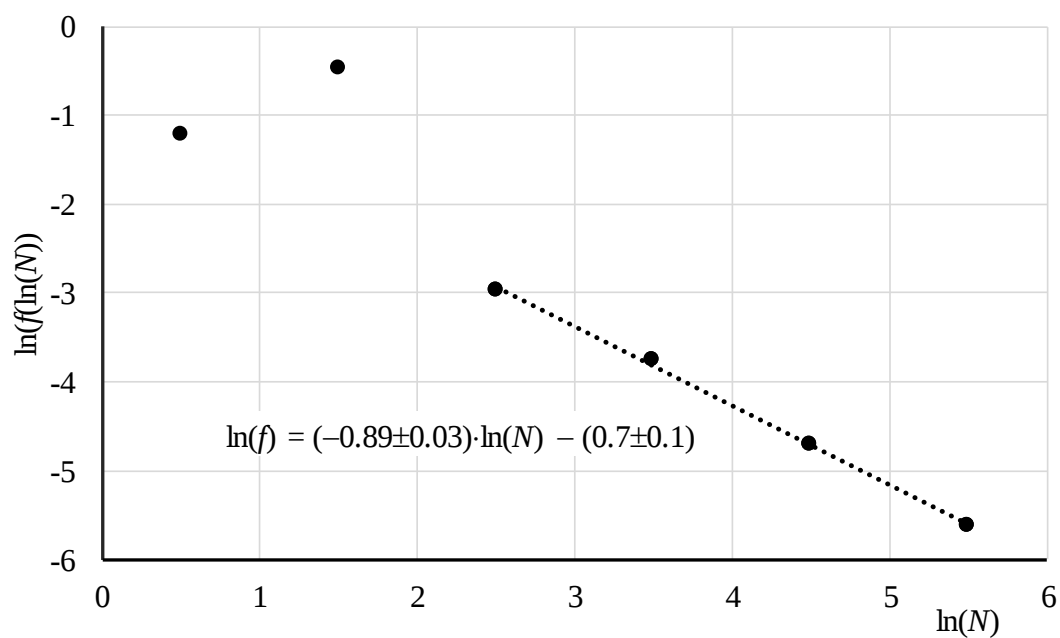


Рисунок 5.8. Распределение распыленных кластеров по размерам. Здесь N – количество частиц в кластере.

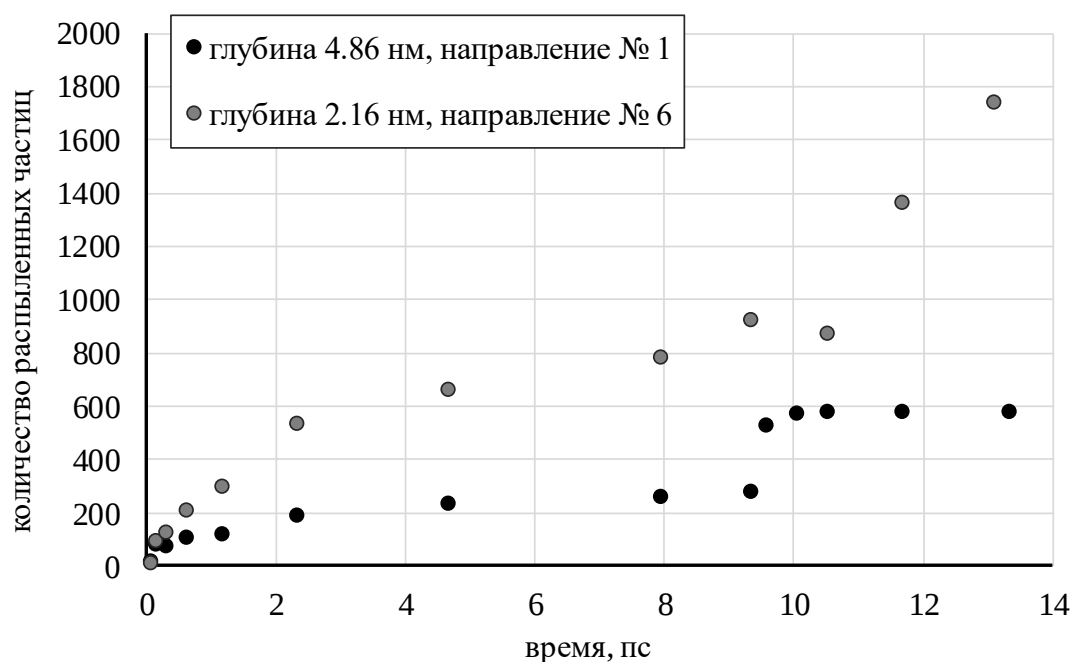


Рисунок 5.9. Характерные зависимости количества распыленных частиц от времени.

График зависимости количества выброшенных частиц от глубины инициализации каскада столкновений (Рисунок 5.7) указывает на максимум в районе 3.2 нм. Большой разброс данных затрудняет выяснение формы усредняющей кривой. Наличие максимума имеет физический смысл, поскольку приближение альфа-распадов вплотную к поверхности увеличивало вероятность вылета быстрых частиц без передачи энергии окружающему веществу.

На Рисунке 5.8 показано суммарное распределение всех кластеров во всех вычислительных экспериментах по размерам. Видно, что при размерах, превышающих одну молекулу, это распределение оказалось степенным. Для выяснения того, насколько оно универсально, необходимы дополнительные исследования.

Рисунок 5.9 демонстрирует динамику выхода материала с поверхности. Видно, что отрыв больших кластеров происходил за времена порядка 2 пс. Четкой связи между этими характерными временами и глубиной альфа-распада не обнаружено.

Таким образом, характер разрушения каскадами столкновений поверхности нанокристаллов диоксида плутония, образованной кристаллографическими плоскостями (111), в принципе совпадает с полученным в Разделе 5.4 для плоскостей (100). Распыление вещества с поверхности могли вызывать альфа-распады, возникавшие на глубине до 10 нм. Вещество рассеивалось в форме одиночных ионов, молекул и кластеров из сотен частиц. Одиночные частицы могли покидать кристалл с большими энергиями, достигающими десятков килоэлектронвольт.

5.6. Выводы

В рамках проведённого моделирования, появление атомов отдачи α -распада ^{239}Pu в пределах 10 нм от поверхности вызывало распыление вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 . Основной вклад в распыление вносили приповерхностные каскады, распространявшиеся на глубине 5 нм и меньше. Вещество распылялось в виде отдельных атомов, молекул, а также более крупных кластеров, которые могли включать сотни молекул PuO_2 . Распределение кластеров по размерам характеризовалось относительно высокими вероятностями образования крупных кластеров, которые не могли быть описаны экспоненциальным распределением. Суммарная кинетическая энергия высвобождаемого материала могла достигать десятков процентов от полной энергии каскада столкновений. Отдельные распыленные ионы, как плутония, так и кислорода, могли иметь кинетическую энергию до нескольких тысяч электрон-вольт. Электрический заряд кластеров в большинстве случаев был близок к нулю, хотя наблюдались и кластеры со значительными отрицательными зарядами. Поверхность, образованная кристаллографическими плоскостями типа (111) может быть несколько более устойчивой к воздействию баллистических каскадов, однако в принципе механизмы разрушения граней (100) и (111) схожи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

Молекулярно-динамическое моделирование нанокристаллов $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ и ThO_2 , имевших свободную поверхность, продемонстрировало тесную связь между поверхностными явлениями и процессами массопереноса в объеме кристаллов. Диффузия вакансий с поверхности через объем была основным механизмом переноса катионов в модельных нанокристаллах. С другой стороны, разрушение поверхности баллистическими каскадами столкновений оказывается важным механизмом перехода вещества из кристаллической фазы в окружающую среду. Подобные механизмы могут способствовать процессам рекристаллизации оксидного топлива под воздействием нейтронного облучения.

В работе получены следующие основные результаты:

1. Рассчитаны коэффициенты диффузии урана и плутония в объеме смешанных оксидов $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ при температурах от 2650 К до 3100 К, в диапазоне значений от $2 \cdot 10^{-12}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Получен вакансионный механизм перемещения посредством движением катионной вакансии с поверхности через объем.
2. Рассчитаны коэффициенты диффузии тория в объеме кристалла ThO_2 при температурах от 3100 К до 3600 К, в диапазоне значений от $5 \cdot 10^{-12}$ до $3 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$.
3. Вакансионный механизм диффузии катионов тория в модельных нанокристаллах реализовывался движением катионной вакансии с поверхности через объем. Катионы навстречу вакансии перемещались коллективно: смещение одного из катионов в междоузельную позицию рядом с вакансией приводило к диффузионным прыжкам других.
4. Рассчитаны коэффициенты диффузии кислорода в UO_{2-x} при $0.0015 \leq x \leq 0.275$ и температуре $T = 650$ °С (923 К), находящиеся в диапазоне значений от $3 \cdot 10^{-9}$ до $7 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$. При $x \geq 0.05$ практически исчезла

зависимость коэффициента диффузии от x , что соответствует известным экспериментальным данным.

5. Предложены потенциалы взаимодействия гелия с катионами в кристаллах UO_2 и PuO_2 , учитывающие экспериментальные данные о сильном связывании гелия в структурных аналогах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и PbF_2 , а также расчеты изоэлектронных пар He-La^{3+} , He-Y^{3+} и He-Gd^{3+} методом Dmol, указывающие на подобное связывание.

6. Предложены потенциалы взаимодействия криптона с анионами кислорода в кристалле UO_2 , учитывающие экспериментальные данные о существовании сильного связывания в этой паре, а также расчет методом Dmol, предсказывающий связывание с энергией до -1.1 эВ.

7. С использованием предложенных потенциалов, рассчитаны значения коэффициента междоузельной диффузии гелия при температурах от 1600 К до 3025 К находятся в диапазоне от $1.3 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$, с энергиями активации от 2.2 до 2.7 эВ, в зависимости от выбора потенциала взаимодействия пары He-O^{2-} . Эти результаты близки к экспериментальным данным о междоузельной диффузии гелия в CaF_2 .

8. Междоузельная диффузия криптона с предложенными потенциалами взаимодействия характеризовалась энергией активации, равной 4.8 эВ. Диффузионные прыжки происходили через анионную вакансию за время порядка 2 пс.

9. Изучено воздействие баллистических каскадов столкновений на ксеноновые, гелиевые и смешанные ксенон-гелиевые пузырьки. Показано, что «удар» приводил к отрыву отдельных атомов, получавших существенную часть энергии первичной частицы. В отличие от ксенона, гелий диффундировал из пузырька в область, разупорядоченную баллистическим каскадом.

10. Приповерхностные баллистические каскады вызывали распыление вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 . От поверхности отрывались как одиночные молекулы, так и кластеры. При энергии первичного ядра отдачи,

равной 87.7 кэВ, максимальный размер кластера составил 949 частиц. Картины разрушения поверхностей, образованных плоскостями типа (100) и (111), оказались схожими. При этом, полученные данные указывают на большую устойчивость поверхностей (111) к воздействию баллистических каскадов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Высокопроизводительное молекулярно-динамическое моделирование явлений разупорядочения и переноса в нанокристаллах (U,Pu,Th)O₂, имеющих свободную поверхность, представляется перспективным. Актуальны дальнейшее увеличение времен эволюции модельных систем, изучение плавления и спекания нанокристаллов, а в отношении высокоэнергетических процессов – учёт прямого обмена энергией между ионной и электронной подсистемами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IAEA-TECDOC-1374, Development status of metallic, dispersion and nonoxide advanced and alternative fuels for power and research reactors, IAEA, 2003.
2. M.K. Meyer, R. Fielding, J. Gan, J. Nucl. Mater. 371 (2007) 281–287.
3. B.D. Rogozkin, N.M. Stepennova, A.A. Proshkin, Atomic Energy 95 (3) (2003) 624–636.
4. D.C. Crawford, D.L. Porter, S.L. Hayes, J. Nucl. Mater. 371 (2007) 202–231.
5. R.B. Matthews, K.M. Chidester, C.W. Hoth, R.E. Mason, R.L. Petty, J. Nucl. Mater. 151 (1988) 151.
6. J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, J. Nucl. Mater. 419 (2011) 46–51.
7. H. Idriss, Surf. Sci. Rep. 65 (2010) 67.
8. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, Journal of Nuclear Materials 419 (2011) 217–225.
9. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Молекулярно-динамическое восстановление межчастичных потенциалов в диоксиде урана по тепловому расширению, Альтернативная энергетика и экология, 2007. – № 8. – С. 43–52.
10. G.E. Murch, C.R.A. Catlow, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 83 (1987) 1157.
11. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, J. Nucl. Mater. 433 (2013) 215.
12. H.J. Matzke, J. de Phys. 34 (1973) 317.
13. H.J. Matzke, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2 (83) (1987) 1121.
14. C. Ronchi, M. Sheindlin, D. Staicu, M. Kinoshita, J. Nucl. Mater. 327 (2004) 58.
15. H. Shi, M. Chu, P. Zhang, Optical properties of UO₂ and PuO₂, J. Nucl. Mater. 400 (2) (2010) 151e156.

16. S. Peng-Fei, D. Zhen-Hong, Z. Xiao-Ling, Z. Yin-Chang, Electronic structure and optical properties in uranium dioxide: the first principle calculations, *Chin. Phys. Lett.* 32 (7) (2015), 077101.
17. A. Boudjemline, L. Louail, M.M. Islam, B. Diawara, Dependence of pressure on elastic, electronic and optical properties of CeO₂ and ThO₂: a first principles study, *Comput. Mater. Sci.* 50 (7) (2011) 2280e2286.
18. K. Govers, S.E. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 366 (1-2) (2007) 161.
19. K. Govers, S.E. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 376 (1) (2008) 66.
20. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 66.
21. H. Shi, M. Chu, P. Zhang, Optical properties of UO₂ and PuO₂, *J. Nucl. Mater.* 400 (2) (2010) 151e156.
22. S. Peng-Fei, D. Zhen-Hong, Z. Xiao-Ling, Z. Yin-Chang, Electronic structure and optical properties in uranium dioxide: the first principle calculations, *Chin. Phys. Lett.* 32 (7) (2015), 077101.
23. Y. Li, *J. Nucl. Mater.* 513 (2019) 102.
24. S.R. Phillpot, A.C. Antony, L. Shi, M.L. Fullarton, T. Liang, S.B. Sinnott, Y. Zhang, S.B. Biner, *Comp. Mater. Sci.* 148 (2018) 231.
25. Y. Li, T. Liang, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, *J. Phys.: Condens. Matter.* 25(50) (2013) 505401.
26. M.V. Ryzhkov, A.Ya. Kupryazhkin, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 226.
27. Ryzhkov Mikhail V., Kovalenko Maxim A., Kupryazhkin Anatolii Ya., Gupta Sanjeev K., Transformation of electron density distribution induced by the cation point defects in uranium dioxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Volume 325, July 2020, Issue 1, Pages 253-262.
28. Boyarchenkov, A.S., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya., Gupta, S.K., A novel empirical potential for high-temperature molecular dynamics simulation of

ThO₂ and Mox nuclear fuel crystals // AIP Conference Proceedings, 2020. – V. 2313. – Article 030064.

29. L.V. Brutzel, M. Rarivomanantsoa, D. Ghaleb, J. Nucl. Mater. 354 (2006) 28.

30. G.Martin, P.Garcia, L.V.Brutzel, B.Dorado, S.Maillard, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 269 (14) (2011) 1727.

31. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, J. Nucl. Mater. 512 (2018) 440.

32. R. Devanathan, Materials Research Society Advances, 2(21-22) (2017) 1225.

33. C.A. Yablinsky, R. Devanathan, J. Pakarinen, J. Gan, D. Severin, C. Trautmann, T.R. Allen, J. Mater. Res. 30 (2015) 1473.

34. Boyarchenkov, A.S., Potashnikov, S.I., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya. Investigation of cation self-diffusion mechanisms in UO_{2±x} using molecular dynamics / A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Y. Kupryazhkin // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 442. – Issue 1-3. – P. 148-161.

35. Kichigina, N.V., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya., Gupta, S.K., Molecular Dynamics Simulation of Xenon Diffusion in UO₂ Nanocrystals / Kichigina, N.V., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya., Gupta, S.K., // AER-Advances in Engineering Research, – 2017. – V. 133. – P. 531-536.

36. Kovalenko, M.A., Kupryazhkin, A.Ya., Gupta, S.K., Influence of defects on the diffusion of helium in uranium dioxide: Molecular dynamics study // AIP Conference Proceedings, 2019. – V. 2142. – Article 020002. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5122325>, DOI: 10.1063/1.5122325.

37. Kovalenko, M.A., Kupryazhkin, A.Ya. Mechanisms of exchange and anion frenkel diffusion in uranium dioxide: Molecular dynamics study, Journal of Nuclear Materials, 2019. V. 522. P. 255-264.

38. Boyarchenkov, A.S., Potashnikov, S.I., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya. Molecular dynamics simulation of UO₂ nanocrystals melting under isolated

and periodic boundary conditions / A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Y. Kupryazhkin // Journal of Nuclear Materials. – 2012.– V. 427.– Issue 1-3.– P. 311-322.

39. K.C. Kim, D.R. Olander, Oxygen diffusion in UO_{2-x} , J. Nucl. Mater., 1981, V. 102 (1981), P. 192-199.

40. C. Basak, A. Sengupta, H. Kamath, J. Alloys Compd. 360 (2003) 210.

41. N.-D. Morelon, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, L.V. Brutzel, Phil. Mag. 83 (13) (2003) 1533.

42. E. Yakub, C. Ronchi, D. Staicu, J. Nucl. Diffusion of helium in non-stoichiometric uranium dioxide // J. Nucl. Mater., 2010. – V. 400(3). – P. 189-195.

43. Matzke, H., 1992. Radiation damage in nuclear materials. Nucl. Instrum. Meth. B 65,

44. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$: Pairpotentials comparison in UO_2 // Journal of Nuclear Materials, 2011. – V. 419. – P. 217-225.

45 A.S. Boyarchenkov, .I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, Molecular dynamics simulation of UO_2 nanocrystals surface // Journal of Nuclear Materials, 2012. – V. 421. – P. 1-8.

46. H.J.C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath //Journal of Chemical Physics, 1984. – V. 81. – Issue 8. – P. 3684–3690.

47. Choi Y.R. Nikolskiy V. Stegailov V. Tuning of a Matrix-Matrix Multiplication Algorithm for Several GPUs Connected by Fast Communication Links Communications in Computer and Information Science. Том 1618 CCIS, Страницы 158 - 1712022 16th International Conference on Paral/

48. Kondratyuk N., Nikolskiy. V., Pavlov D., Stegailov V. GPU-accelerated molecular dynamics: State-of-art software performance and porting from Nvidia CUDA to AMD HIP. International Journal of High Performance Computing Applications. Том 35, Выпуск 4, Страницы 312.

49. Kuznetsov E., Kondratyuk N., Logunov M., Nikolskiy V., Stegailov V. Performance and portability of state-of-art molecular dynamics software on modern GPUs. Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics) Том 12043 LNCS, Страницы 324 - 334 2020 13th International Conference on Parallel Processing and Applied Mathematics, PPAM 2019.

50. Kuznetsov E., Stegailov V. Porting CUDA-Based Molecular Dynamics Algorithms to AMD ROCm Platform Using HIP Framework: Performance Analysis. Communications in Computer and Information Science Том 1129 CCIS, Страницы 121 - 130 2019 5th Russian Supercomputing Days Conference, RuSCDays 2019.

51. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, Oxford, Vol. 1 (1985) 40.

52. K. Anantharaman, V. Shivakumar, and D. Saha, J. Nucl. Mater. 383, 119–221 (2008).

53. M.W.D. Cooper, M.J.D. Rushton, R.W. Grimes, J. Phys.: Condens. Matter. 26 (2014) 105401.

54. Bayoglu A.S., Lorenzelli R. // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 53–66.

55. Seitov D.D., Pitskhelauri S.S., Boyarchenkov, A.S., Nekrasov, K.A., Kupryazhkin, A.Ya., A Mechanism of Cation Diffusion in ThO₂ Nanocrystal Bulk. A Molecular Dynamic Simulation// AIP Conference Proceedings, 2022. – V. 2466. – Article 030040.

56. Yakub E., Ronchi C., Staicu D. // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 389 (1). P. 119–126.

57. Basak C.B. Classical molecular dynamics simulation of UO₂ to predict thermophysical properties / C.B. Basak, A.K. Sengupta, H.S. Kamath // Journal of Alloys and Compounds. - 2003. - V. 360. - P. 210.

58. Grimes R. W., Miller R. H., Catlow C. R. A. The behaviour of helium in UO₂. Solution and migration energies // J. Nucl. Mater, 1990. – V. 172. – P. 123-125.

59. Abrahamson, A. A. (1964) Repulsive interaction potentials between rare-gas atoms. Heteronuclear two-center systems. Phys. Rev, – V.133A, – P.990.

60. A. Ya. Kupryazhkin, K. A. Nekrassov, M. V. Ryzhkov and B. Delley, “Determination of potentials of interaction between rare gases and multiply charged ions” in Rarefied Gas Dynamics: 23rd International Symposium, AIP Conference Proceedings 663, edited by A. D. Ketsdever and E. P. Munz (American Institute of Physics, Melville, NY, 2003), CD-ROM.

61. Бычков В. Л., Радциг А. А., Смирнов Б. М. Восстановление потенциала взаимодействия иона с атомами и молекулами из данных о подвижности ионов в газе // ТВТ. 1978. Т. 16. № 4. С. 713-716.

62. Некрасов К. А., Купряжкин А. Я. Восстановление потенциала взаимодействия атомов гелия с ионами фтора по данным междуозельной диффузии и растворимости гелия во фторидах щелочноземельных металлов // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 229-234.

63. Seitov D, Nekrasov K. The potentials of helium-neighbourhood interaction in the crystals of the oxide nuclear fuel for simulation of the high-energy collisions. // «Youth. Science. Technology» (MNTK-2017). Collection of scientific works. International scientific-technical conference of students and young scientists in 4 parts–Industrial electronics. Energy. P. 4. 2017. – P 48-54.

64. Sabioni A.C.S. Ferra W.B., Millot F. First study of uranium self-diffusion in UO₂ by SIMS, J. Nucl. Mater, 1998. – V. 257. – P. 180–184.

65. E. Vincent-Aublant, J.-M. Delaye, L. Van Brutzel, J. Nucl. Mater. 392 (2009) 114.

66. J. Durinck, M. Freyss, P. Garcia. Atomic transport simulations in UO₂+x by abinitio: oxygen and uranium atomic migration, Tech. Report, Internal Report CEA-SESC/LCC 07-009, 2007.

67. D.A. Andersson, B.P. Uberuaga, P.V. Nerikar, Phys. Rev. B 84 (2011) 054105.

68. P. Contamin, J. Bacmann, J. Marin, J. Nucl. Mater. 42 (1972) 54.

69. T. Arima, K. Yoshida, K. Idemitsu, Y. Inagaki, I. Sato, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 9 (2010) 1, <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/9/1/012003>.
70. G.L. Reynolds, B. Burton, J. Nucl. Mater. 82 (1979) 22.
71. Goyal A., Phillpot S.R., Subramanian G., et al. Impact of homogeneous strain on uranium vacancy diffusion in uranium dioxide, Physical Review B, 2015. – V. 91. – P. 094103:13.
72. Annamareddy A., Eapen J., Disordering and dynamic self-organization in stoichiometric UO₂ at high temperatures, J. Nucl. Mater, 2017. – V. 483. – P. 132–141.
73. I. A. Popov, K. A. Nekrasov, D. D. Seitov, and S. K. Gupta. The temperature dependence of the vacancy concentration in (U, Pu)O₂ crystals. A molecular dynamics simulation. AIP Conference Proceedings 2015, 020076 (2018); doi: 10.1063/1.5055149
74. Bruycker F.D, Boboridis K., Manara D., Poml P., Rini M., Konings R.J.M., Reassessing the melting temperature of PuO₂, Materials today, 2010.– V. 13.– P. 52.
75. S. David, E. Huffer, and H. Nifenecker, Europhys. News. 38, 24–27 (2007).
76. Lu Y., Yang Y., Zhang P. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V. 24(22). P. 225801.
77. Murphy S.T., Cooper M.W.D., Grimes R.W. // Solid State Ionics. 2014. V. 267. P. 80–87.
78. Kim K.C., Olander D.R. // Journal of Nuclear Materials. 1981. V. 102. P. 192–199.
79. Murch G.E., Catlow C.R.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. P. 1157–1169.
80. Hayward P.J., George I.M., Kaatz R.A., Olander D.R. // Journal of Nuclear Materials 1997. V. 244. P. 36–43.
81. Busker G., Ph.D. thesis, Imperial College, London, 2002.

82. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft. Molecular dynamics simulation of helium and oxygen diffusion in UO_{2+x} // Journal of Nuclear Materials. V. 395. Issues 1–3. 2009. P. 131–139.

83. C Ronchi, J.P Hiernaut. Helium diffusion in uranium and plutonium oxides // Journal of Nuclear Materials. V. 325. Issue 1. 2004. P. 1–12.

84. P. Trocellier, D. Gosset, D. Simeone, J.M. Costantini, X. Deschanel, D. Roudil, Y. Serruys, R. Grynszpane, S. Saudé, and M. Beauvy. Application of nuclear reaction geometry for ^3He depth profiling in nuclear ceramics // Nucl. Instr. Methods Phys. Res., B 206 (2003) 1077-1082.

85. D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jegou, S. Peugeot, J. Bart. Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix // Journal of Nuclear Materials 325 (2004) 148–158.

86. W.A. Bostrom, in U.S. Atomic Energy Commission Report WAPD-183 (1957).

87. Купряжкин А. Я., Попов. Е.В. Междоузельная диффузия гелия во фторидах кальция, стронция и бария // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 1. С. 160-163.

88. A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium: mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles," Ph.D. thesis, Université de Caen, 2011

89. C. Degueldre, C. Mieszczyński, C. Borca, D. Grolimund, M. Martin, J. Bertsch, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 336, 116–122 (2014).

90. A. Auskern, "The diffusion of krypton-85 from uranium dioxide powder," US Report WAPDTM-185, 1960.

91. R. Grimes, C. Catlow, Philos. Trans. R. Soc. A 335, 609–634 (1991).

92. E. Vathonne, D. A. Andersson, M. Freyss, R. Perriot, M. W. D. Cooper, C. R. Stanek, M. Bertolus, Inorg. Chem. 56, 125–137 (2017).

93. M. W. D. Cooper, N. Kuganathan, P. A. Burr, M. J. D. Rushton, R. W. Grimes, Journal of Physics: Condensed Matter 28, 405401 (2016).

94. N. V. Keller and K. A. Nekrasov, “Molecular dynamics simulation of krypton diffusion in UO₂ nanocrystals,” in Physics, Technologies And Innovation (PTI-2018), AIP Conference Proceedings 2015, edited by V. A. Volkovich et al. (American Institute of Physics, Melville, NY, 2018), p. 020036.
95. Y. Hazony, R. H. Herber, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 961–968 (1971).
96. Delley B. DMol, a standard tool for density functional calculations: Review and advances // Theoretical and Computational Chemistry. – 1995. – T. 2. – P. 221–254.
97. M.W. Francis, C.F. Weber, M.T. Pigni, I.C. Gauld, Reactor fuel isotopics and code validation for nuclear applications, Oak Ridge National laboratory, US Department of energy, ORNL/TM (2014) 464.
98. D.R. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, Dept. of Nuclear Engineering, California Univ., Berkeley, USA, 1976.
99. D.G. Cacuci, Handbook of Nuclear Engineering, Nuclear Engineering Fundamentals, Springer Science & Business Media, vol 1, 2010.
100. K. Kazyama, T. Mitsugi, T. Asaga, Evaluation of Helium Gas Release Behavior in MOX Fuel, Trans. ANS 182 (1998) 34.
101. I. S. Kamimura, Y. Kobayashi, T. Nomata, Helium Generation and Release in MOX Fuels”, IAEA-SM, 358/19 (2000) 31062348.
102. D. Schwen, M. Huang, P. Bellon, R. Averbach, J. Nucl. Mater 392 (2009) 35.
103. D.D. Seitov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.T. Akilbekov, AIP Conference Proceedings, 1886 (2017) 020018.
104. Y. Rashid, R. Dunham, R. Montgomery, Fuel Analysis and Licensing Code: FALCON MOD01, Electric Power Research Institute, 2004.
105. M. Suzuki, H. Saito, Y. Udagawa, F. Nagase, Light Water Reactor Fuel Analysis Code FEMAXI-7, Model and Structure, JAEA-Data/Code 2013-005, 2013.
106. P. Van Uffelen, G. Pastore, V. Di Marcello, L. Luzzi, Nucl. Eng. Technol. 43 (6) (2011) 477.

107. G. Pastore, L. Luzzi, V. Di Marcello, P. Van Uffelen, Nucl. Eng. Des. 256 (2013) 75.
108. K.J. Geelhood, W.G. Luscher, FRAPCON-3: a Computer Code for the Calculation of Steady-state, Thermal-Mechanical Behavior of Oxide Fuel Rods for High Burnup, Office of Nuclear Regulatory Research, 2014.
109. J. Rest, M.W.D. Cooper, J. Spino, J.A. Turnbull, P. Van Uffelen, C.T. Walker, J. Nucl. Mater. 513 (2019) 310.
110. C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Oliviero, P. Garcia, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 326 (2014) 247.
111. P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, J.-L. Hazemann, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 266 (2008) 2887.
112. C. Degueldre, C. Mieszczyński, C. Borca, D. Grolimund, M. Martin, J. Bertsch, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 336 (2014) 116.
113. C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 266 (2008) 3027.
114. D.D. Baron, L. Hallstadius, Comprehensive Nuclear Materials, 2 (2012) 481.
115. D. Parfitt, R.W. Grimes, J. Nucl. Mater. 381 (2008) 216.
116. M.V. Speight, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 236.
117. G. Pastore, P. Van Uffelen, L. Luzzi, Proceedings DIMAT 2011 Conference, Dijon, France, (2011) 272.
118. A. Chartier, L. Van Brutzel, M. Freyss, Phys. Rev. B. 81 (2010) 174111.
119. M. Tonks, D. Andersson, R. Devanathan, R. Dubourg, A. El-Azab, M. Freyss, F. Iglesias, K. Kulacsy, G. Pastore, S. R. Phillpot, M. Welland, J. Nucl. Mater. 504 (2018) 300.
120. R.S. Nelson, J. Nucl. Mater. 31 (1969) 153.
121. J.A. Turnbull, R.M. Cornell, J. Nucl. Mater. 36 (1970) 161.
122. K. Govers, C.L. Bishop, D.C. Parfitt, S.E. Lemehov, M. Verwerft, R.W. Grimes, J. Nucl. Mater. 420 (2012) 282.

123. L. Van Brutzel, E. Vincent-Aublant, J. Nucl. Mater. 377 (2008) 522.
124. C.L. Bishop, R.W. Grimes, D.C. Parfitt, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 2915.
125. D. Schwen, M. Huang, P. Bellon, R. Averback, J. Nucl. Mater 392 (2009) 35.
126. W. Setyawan, M. W. D. Cooper, K. J. Roche, R. J. Kurtz, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, B. D. Wirth, J. Appl. Phys. 124 (2018) 075107.
127. H. R. Faust, Eur. Phys. J. A. 14 (2002) 459.
128. R. W. Mills, Fission product yield evaluation, Ph.D. thesis, University of Birmingham, UK, (1995).
129. R. W. Mills, EPJ Web Conf. 146 (2017) 04008.
130. M. S. Veshchunov, J. Nucl. Mater. 277 (2000) 67.
131. M. S. Veshchunov, V. I. Tarasov, J. Nucl. Mater. 437 (2013) 250.
132. P. Lösönen, J. Nucl. Mater. 496 (2017) 140
133. P. Lösönen, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 29.
134. N.D. Morelon, D. Ghaleb, J.M. Delaye, L. Van Brutzel, Phil. Mag. 83 (13) (2003) 1533.
135. H.Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, J. of Alloys and Comp. 457 (2008) 465.
136. M. W. D. Cooper, S. T. Murphy, P. C. M. Fossati, M. J. D. Rushton, R. W. Grimes, Proc. R. Soc. A. 470 (2014) 0427.
137. M. W. D. Cooper, N. Kuganathan, P. A. Burr, M. J. D. Rushton, R. W. Grimes, C. R. Stanek, D. A. Andersson, J. Phys.: Condens. Matter. 28 (2016) 405401.
138. A.E. Thompson, B. Meredig, C. Wolverton, J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 105501.
139. V.L. Bychkov, A.A. Radtsig, B.M. Smirnov, High Temp. 16 (1978) 613.
140. K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44 (2011) 1272.
141. H. Y. Xiao, Y. Zhang, W. J. Weber, Physical Review B 86 (2012) 054109.

142. A. Birchall, M. Puncher, A. Hodgson, S. Tolmachev, Health Physics 117(2) (2019) 133.
143. R.L. Fleischer, O.G. Raabe, Health Physics. 32 (1977) 253.
144. R.L. Fleischer, Health Physics. 29 (1975) 69.
145. R.L. Fleischer, O.G. Raabe, Health Physics. 35 (1978) 5.
146. J.H. Diel, J.A. Mewhinney, Health Physics. 44 (1983) 135.
147. A.A. Pomosova, K.A. Nekrasov, AIP Conference Proceedings 1886 (2017) 020008.
148. J. Soullard, A. Alamo, Radiation Effects 38, 133 (1978).
149. B. Dacus, B. Beeler, D. Schwen, J. Nucl. Mater. 520 (2019) 152.