

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

На правах рукописи

СЕЙТОВ Дастан

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технической физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
КУПРЯЖКИН Анатолий Яковлевич

Официальные оппоненты:

БАЙДАКОВ Владимир Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, научный руководитель института;

КОЗЛОВ Александр Владимирович, доктор технических наук, АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный (Свердловская обл.), главный научный сотрудник;

СТЕГАЙЛОВ Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва, заведующий отделом 14 многомасштабного суперкомпьютерного моделирования

Защита состоится «07» апреля 2023 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3853>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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. Необходимость обеспечения надёжности и безопасности атомных станций предъявляет к топливу высокие требования в отношении устойчивости к высоким температурам и давлениям при облучении в реакторе, удержания радиогенных газов в кристаллическом объёме, минимального распухания, стабильности теплофизических, транспортных и механических характеристик при эксплуатации. Диоксиды урана, плутония и тория актуальны как возможное топливо для высокотемпературных реакторов с газовым охлаждением, быстрых реакторов со свинцовым, натриевым и гелиевым теплоносителями, и даже космических энергетических реакторов.

Нейтронное облучение кристаллов ядерного топлива сопровождается интенсивным дефектообразованием, а также накоплением продуктов ядерного распада, включая радиогенные газы. Сложность и совместное протекание радиационно-стимулированных процессов затрудняют интерпретацию экспериментальных данных, чем обусловлена необходимость вычислительного моделирования, позволяющего разделять различные процессы, изучать их механизмы и взаимодействие.

Наиболее полную информацию об изучаемых системах могут дать квантово-химические расчёты из первых принципов, однако производительность таких расчётов очень ограничена. Таким образом, остаётся актуальной классическая молекулярная динамика, которая, благодаря высокой производительности моделирования, позволяет рассматривать модели намного больших размеров, существенно более длительные процессы. Количественная точность 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. Методом молекулярной динамики изучены теплофизические, механические и диэлектрические характеристики, механизмы разупорядочения кристаллической решетки (в том числе баллистические каскады столкновений и тепловые всплески), диффузия собственных ионов, растворение и перенос примесей, суперионный переход, плавление. Существуют работы, посвященные кластерообразованию и явлениям переноса в нестехиометрических кристаллах.

Несмотря на большое количество работ, явления переноса в кристаллах $(U,Pu,Th)O_2$, как и особенности высокодефектных кристаллов, изучены фрагментарно, по причине вычислительной ресурсоемкости исследований. К настоящему времени, производительность вычислительных систем существенно возросла, в частности – благодаря адаптации графических процессоров к задачам общего назначения. Это позволяет уточнить существующие результаты и получить новые данные.

В большинстве предыдущих работ кристаллы оксидного топлива моделировали с периодическими граничными условиями, позволявшими рассматривать квазибесконечные системы даже при сравнительно малых размерах транслируемой суперячейки. Влияние поверхности на явления разупорядочения и переноса при этом исключали, либо учитывали искусственно. Теперь появилась возможность рассмотрения модельных нанокристаллов со свободной поверхностью, достаточно больших для того, чтобы их поведение могло быть подобным зерну реального топлива. Моделированию таких нанокристаллов и посвящена настоящая работа.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования в работе являются разупорядоченные кристаллы оксидного ядерного топлива $(U,Pu)O_2$, ThO_2 . Предмет исследования – явления разупорядочения и переноса в таких кристаллах.

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.

Методология и методы исследования

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

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 $(U,Pu)O_2$ при высоких энергиях частиц в условиях взаимодействия баллистических каскадов столкновений с газовыми пузырьками, при энергиях до 100 кэВ.
- При построении потенциалов для 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

- 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.

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 $5 \cdot 10^{-12}$ до $3 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$. 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 $4 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$, 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.

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

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 научных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, которая обобщает результаты, полученные автором лично, а также в соавторстве при непосредственном участии автора.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии из 149 наименований. Работа изложена на 127 страницах текста, содержит 42 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждаются современное состояние проблемы и актуальность настоящего исследования, сформулированы его цель и задачи, защищаемые положения. Показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены методика молекулярно-динамического моделирования кристаллов $(U,Pu,Th)O_2$ с включениями радиогенных газов, а также потенциалы взаимодействия частиц в модельных системах.

При расчёте коэффициентов диффузии собственных ионов, а также гелия и криптона в диоксидах UO_2 , PuO_2 и ThO_2 , модельными системами были изолированные в вакууме кристаллиты из 5460, 11628 и 15960 частиц, имевшие форму идеального октаэдра с поверхностью, образованной плоскостями типа (111). Такая форма была устойчивой, что соответствует экспериментальным данным о равновесной форме этих оксидов. Наличие свободной поверхности обеспечивало естественный приток катионных вакансий в объём кристалла за счёт образования дефектов Шоттки.

В начале вычислительного эксперимента ионы располагали в узлах идеальной решетки, задавали максвелловское распределение скоростей. Температуру стабилизировали термостатом Берендсена. Модельные длительности вычислительных экспериментов достигали 3.5 микросекунды.

При моделировании баллистических каскадов столкновений в PuO_2 , модельные системы представляли собой нанокристаллы PuO_2 кубической формы из 393216 ионов, либо октаэдрической формы из 390108 частиц. Линейный размер кубического кристаллита составлял 17.3 нм. Перед созданием баллистических каскадов, такие кристаллиты приводили в равновесное состояние молекулярно-динамическим расчётом при 300 К в течение 1 пс.

С целью моделирования α -распада плутония, баллистические каскады инициировали созданием иона отдачи ^{235}U с кинетической энергией 87.7 кэВ. Эволюцию каскадов отслеживали в течение 15.6 пс.

Моделирование баллистических каскадов требовало корректного описания быстрых частиц. Поэтому, для интегрирования ньютоновских уравнений движения методом «с перешагиванием» был выбран шаг по времени $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-16}$ с, в 10÷50 раз меньший, чем при моделировании термостимулированных процессов.

Высокоэнергетические взаимодействия описывали в приближении парных потенциалов, которые представляли в форме

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

где K_E - константа закона Кулона, q_i и q_j - эффективные заряды частиц i и j , R_{ij} - расстояние между частицами, $A_{n,ij}$ и $B_{n,ij}$ - варьируемые параметры. Параметры подбирали таким образом, чтобы на расстояниях 0.1 – 0.3 Å потенциалы (1) совпадали с экранированным кулоновским потенциалом ядер Ziegler, Viersack и Littmark (ZBL), предназначенным для описания столкновений быстрых частиц.

Взаимодействие собственных ионов в кристаллах UO_2 , PuO_2 и $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ на расстояниях свыше 1.5 Å, характерных для кристаллической решётки, представляли парными потенциалами MOX-07, восстановленными ранее из зависимостей постоянной решётки UO_2 и PuO_2 от температуры. Для кристалла ThO_2 использовали потенциалы, совместимые с набором MOX-07.

В настоящей работе предложены новые потенциалы, описывающие взаимодействие гелия и криптона с ионами в кристаллах $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. Для расстояний свыше 2 Å и энергий взаимодействия менее 0.1 эВ, потенциала $U[\text{He-O}^{2-}]$ построили в двух вариантах:

- Вариант $U[\text{He-O}^{2-} \text{ I}]$, совпадающий с расчётом Dmol. Имеет нуль на расстоянии 2.6 Å и минимум глубиной 0.055 эВ на расстоянии 3.17 Å. В области отталкивания близок к известному потенциалу Grimes et al. (1990).

- Вариант $U[\text{He-O}^{2-} \text{ II}]$, совпадающий с экспериментальным потенциалом изоэлектронной пары He-F^- . Отличается меньшей жесткостью в области отталкивания, «потенциальная яма» практически отсутствует.

При рассмотрении потенциала $U[\text{He-U}^{4+}]$ учитывали экспериментальные данные, указывающие на формирование сравнительно сильных связей гелия с многозарядными катионами в кристаллах – структурных аналогах оксидного топлива (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2), с энергиями до –0.3 эВ на одну парную связь. На средних расстояниях

1.5 ÷ 4 Å потенциал $U[\text{He-U}^{4+}]$ выбрали совпадающим с потенциалом изоэлектронной пары $U[\text{He-Gd}^{3+}]$, рассчитанным методом Dmol, который имеет потенциальную «яму» глубиной -0.36 эВ. Отметим, что «слева» от минимума и вплоть до 10 эВ этот потенциал хорошо совпадает с потенциалом $U[\text{He-U}^{4+}]$ из работы Grimes et al. (1990). Потенциал $U[\text{He-Pu}^{4+}]$ приняли совпадающим с потенциалом $U[\text{He-U}^{4+}]$.

Во второй главе изучена диффузия собственных ионов урана, плутония, тория и кислорода в нанокристаллах $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, ThO_2 , UO_{2-x} . Показано определяющее влияние поверхности на перенос катионов в объёме кристалла, осуществляющийся посредством диффузии катионных вакансий с поверхности через объём.

Коэффициент 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, находившихся в объёме кристалла, внутри центральной сферы, удаленной от границ кристалла не менее, чем на 1.75 постоянной решетки, t – время от начала моделирования за вычетом интервала, равного $1 \cdot 10^{-11}$ с, который использовали 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 не менее 10 вычислительных экспериментов при каждой температуре.

Расчет коэффициента диффузии с использованием $\langle a^2(t) \rangle$ чувствителен к вращению модельной системы относительно центра инерции, возникающему из-за вычислительных погрешностей. На каждом шаге молекулярной динамики применяли процедуру коррекции твердотельного вращения. Тем не менее, при больших временах моделирования свыше 100 миллионов шагов (времена эволюции системы порядка 10^{-6} с) катионная подрешетка поворачивалась на углы до 10° . Этот поворот исключали в ходе обработки данных.

Диффузию катионов урана и плутония в $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ рассмотрели в диапазоне температур от 2650 до 3100 К. В чистом PuO_2 , полученную зависимость коэффициента диффузии катионов от температуры аппроксимировали зависимостью

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

Значения D в смешанных оксидах $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_2$ и $(\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5})\text{O}_2$ хорошо легли на прямую (2), значимых различий не обнаружено. При этом, коэффициенты диффузии урана и плутония в смешанных оксидах совпадали в пределах погрешности (Рис. 1). Механизм диффузии был вакансионным. 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.

Регистрировались также выходы катионов в междуузельные позиции, которые приводили к диффузионным прыжкам только при температурах от 3000 К и выше.

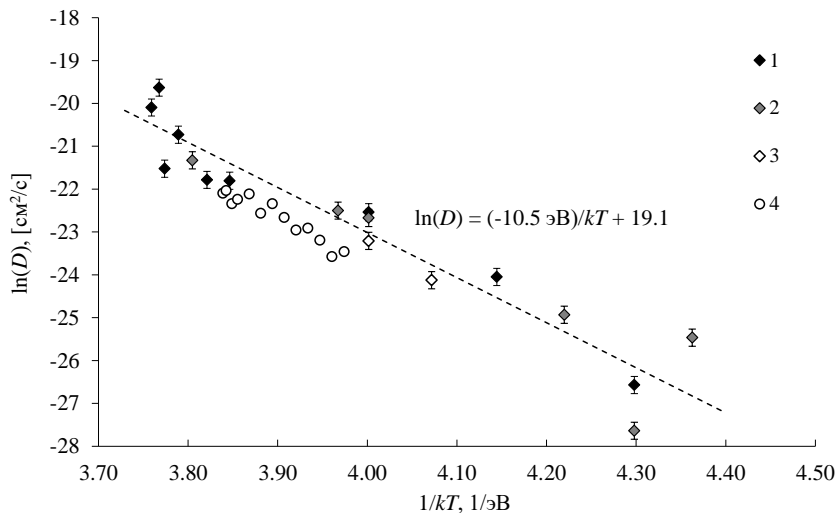


Рис. 1. Коэффициент диффузии катионов в модельных кристаллах (U,Pu)O₂: 1 – PuO₂, 2 – (U_{0.75}Pu_{0.25})O₂, 3 – (U_{0.5}Pu_{0.5})O₂, 4 – UO₂.

Диффузию катионов тория изучали в модельных нанокристаллах ThO₂ октаэдрической формы из 5460 и 15960 частиц, в диапазоне температур от 3100 К до плавления при 3600 К. Аналогично системе (U,Pu)O₂, диффузия тория происходила перемещением катионов по цепочке навстречу вакансии, входившей в центральную область с поверхности. Однако, в случае ThO₂ движение цепочек принципиально отличалось от последовательности независимых диффузионных скачков.

Пример перемещения цепочки проиллюстрирован Рис. 2–3. Рис. 2 демонстрирует моменты начала необратимого смещения каждого из катионов. Первыми начинают движение катионы, удаленные от вакансии. Ион # 11148, находившийся рядом с вакансией, смещается последним. Промежуточными позициями катионов были междуузлия, расположенные рядом с вакансией, как показано на Рис. 3. Можно полагать, что вакансия стимулирует миграцию катионов понижением кулоновского потенциала в ближайших междуузельных позициях.

На Рис. 4 в координатах $\ln D = f(e/kT)$ представлена зависимость рассчитанных коэффициентов диффузии тория от температуры. Значения D 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.

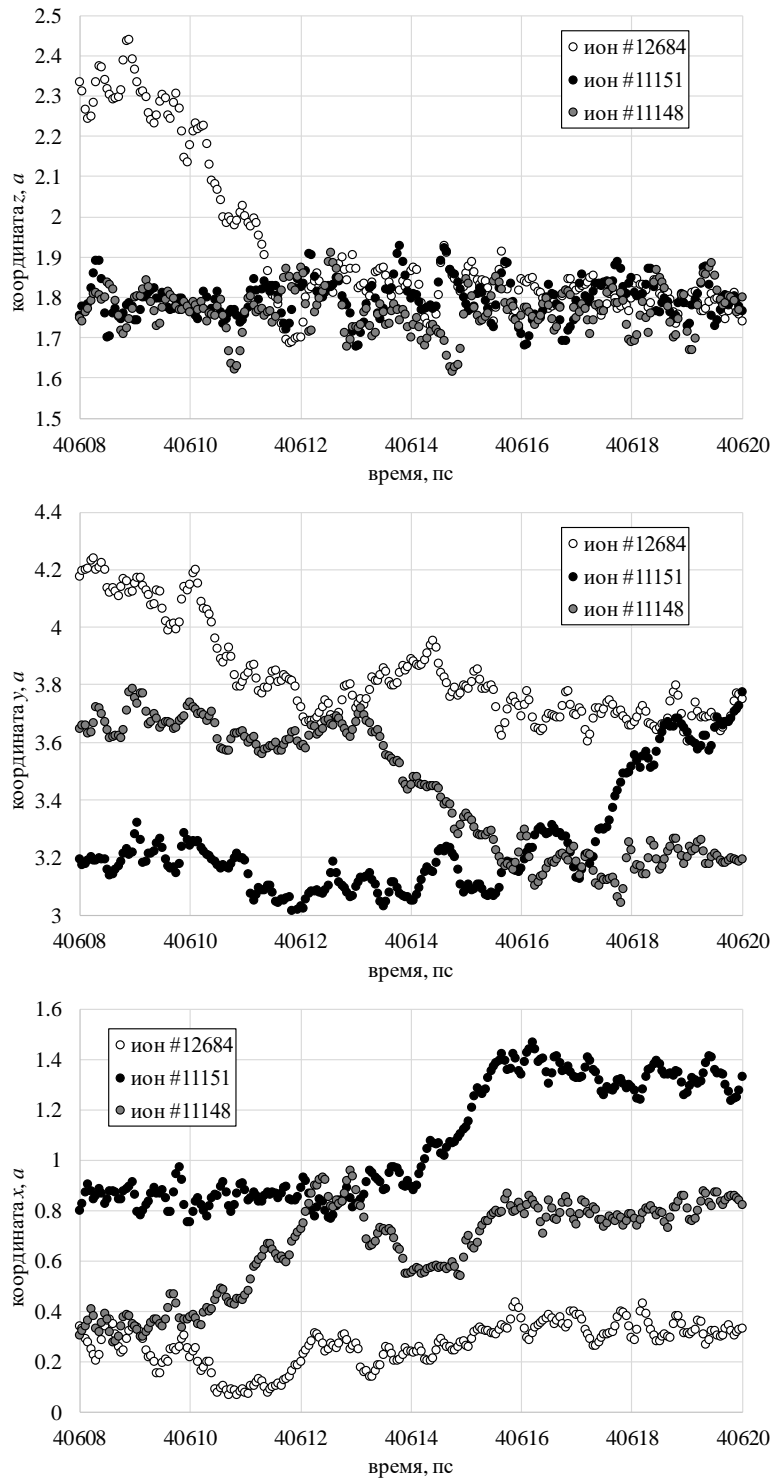


Рис. 2. Изменение координат катионов в ThO_2 при движении навстречу вакансии, $T=3150$ К.

Для уточнения механизма диффузии, методом молекулярной динамики рассчитана энергия миграции катионных вакансий, которые создавали искусственно в центре нанокристаллов из 15960 частиц, вместе с двумя анионными вакансиями. В диапазоне температур от 3050 К до 3450 К

получено значение $E_M = (4.6 \pm 0.3)$ эВ, близкое к существующим перво-
 принципным расчетам для UO_2 (4.2 – 4.4 эВ). Методом решеточной статистики
 оценены энергии образования связанного вакансионного комплекса
 $V_{Th} \cdot 2V_O$, а также частично связанной системы $V_{Th} \cdot V_O + V_O$, несвязанного
 трио Шоттки $V_{Th} + V_O + V_O$ и антифренкелевской пары $V_O + O_I$ (AFD):
 $E_{V_{Th} \cdot 2V_O} = 6.9$ эВ, $E_{V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 9.7$ эВ, $E_{V_{Th} + V_O + V_O} = 12.7$ эВ, $E_{AFD} = 4.5$ эВ.
 При таких энергиях, основным механизмом движения вакансий
 должна быть диффузия связанных комплексов $V_{Th} \cdot 2V_O$ с эффективной
 энергией активации $E_D = E_{V_{Th} \cdot 2V_O} + E_M = (11.5 \pm 0.3)$ эВ, которая в
 пределах погрешностей совпадает с динамическим результатом.

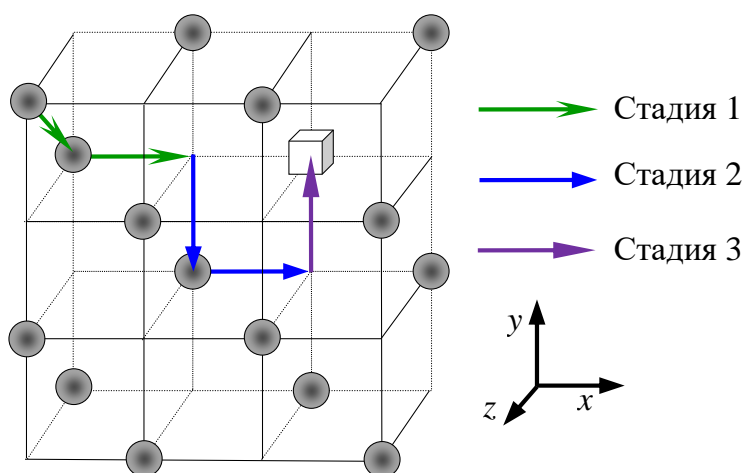


Рис. 3.
 Перемещения
 катионов, рассмот-
 ренных на Рис. 2.
 Стадия 1 – от
 40608 до 40612 пс,
 стадия 2 – от
 40612 до 40616 пс,
 стадия 3 – от
 40616 до 40620 пс.

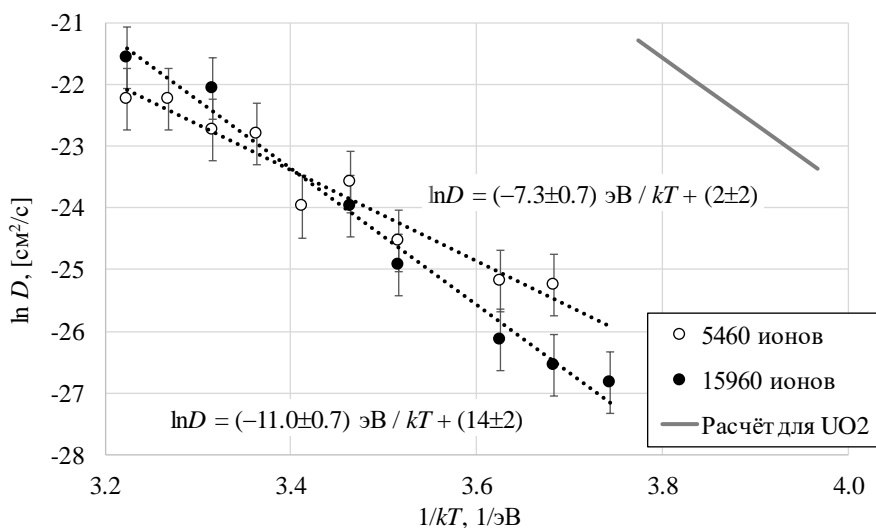


Рис. 4.
 Зависимости
 рассчитанного
 в работе
 коэффициента
 диффузии
 катионов Th в
 ThO_2 от
 температуры.

Экспериментальное значение E_D , рекомендованное Matzke (1987) для
 энергии активации самодиффузии тория в ThO_2 , составляет 6.5 эВ при
 температурах от 1800 К to 2800 К, соответствующих кристаллической
 фазе. Результаты настоящей работы в основном относятся к областям
 суперионного перехода (3200–3400 К) и суперионного состояния

(3400–3600 К), что могло быть причиной завышения E_D относительно эксперимента. С другой стороны, явной чувствительности E_D к суперионному переходу в работе не обнаружено.

Скорость выхода кислорода при электрохимическом восстановлении урана из диоксида UO_2 в окружающую среду (например, в расплав $LiCl-Li_2O$) может лимитироваться коэффициентом его диффузии в гипостехиометрическом кристалле UO_{2-x} . Для выяснения особенностей диффузии кислорода при значительных отклонениях системы UO_{2-x} от стехиометрии представляет интерес вычислительное моделирование этого процесса.

В настоящей работе, кристаллиты UO_{2-x} моделировали в форме октаэдра со свободной поверхностью. Значение x задавали удалением из кристалла необходимого количества случайных анионов кислорода. Электронейтральность кристалла обеспечивали заменой части ионов U^{n+} на ионы $U^{(n-1)+}$, где n - эффективный заряд катиона, не обязательно целочисленный. При $x = 0$ кристаллит состоял из 2720 ионов урана и 5440 ионов кислорода.

Взаимодействие собственных ионов моделировали тремя наборами потенциалов: набор I (MOX-07, *S. Potashnikov et al.*, 2011); набор II (Yakub-09, *E. Yakub et al.*, 2009); набор III (Busker-02, *G. Busker*, 2002), в отличающийся целочисленными зарядами анионов ($-2e$) и катионов ($+4e$).

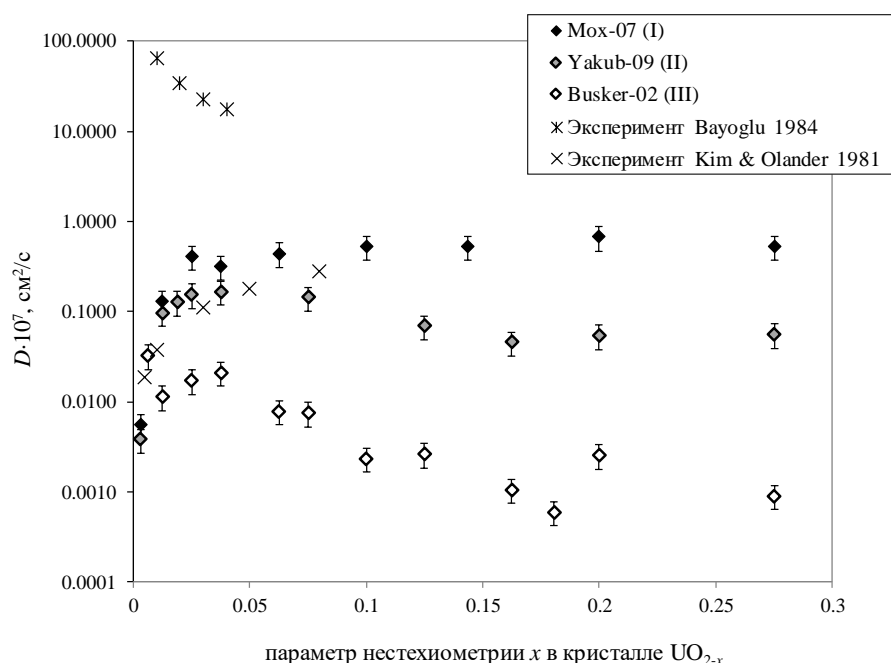


Рис. 5.
Коэффициент
самодиффузии
кислорода в
 UO_{2-x} при
 $T = 923$ К.

На Рис. 5 представлены результаты расчёта коэффициента диффузии кислорода при температуре $T = 650$ °C (923 К) в зависимости от стехиометрии кристалла UO_{2-x} . Потенциалы I, II и III дают принципиально разные значения коэффициента диффузии, максимальное расхождение

которых достигает почти 500 раз. Достоверные результаты получены при использовании наборов I и II, с реалистичными эффективными зарядами собственных ионов урана и кислорода. В диапазоне значений параметра нестехиометрии $0.05 \leq x \leq 0.275$ коэффициент диффузии слабо зависит от x , что соответствует экспериментальным данным.

В третьей главе рассмотрена диффузия одиночных атомов гелия и криптона в объёме нанокристаллов UO_2 . Для гелия, зарегистрирован прямой междуузельный механизм диффузии. Полученные зависимости $D_{\text{He}}(T)$ показаны на Рис. 6. Вдоль горизонтальной оси отложена приведённая обратная температура $T_{\text{пл}}/T$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления. Использование приведенной температуры позволило сопоставить расчёты с известными экспериментальными данными для структурного аналога диоксида урана – кристалла CaF_2 . Значения $D_{\text{He,UO}_2}(T_{\text{пл}}/T)$ и $D_{\text{He,CaF}_2}(T_{\text{пл}}/T)$ находятся в одной области, что указывает на достоверность расчёта.

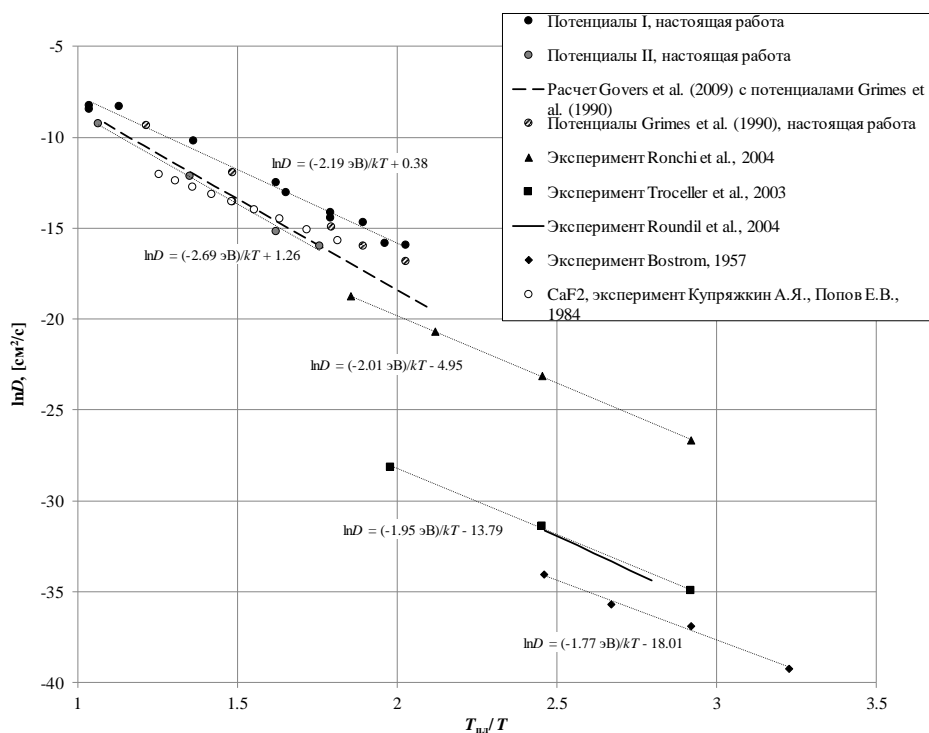


Рис. 6. Коэффициент диффузии He в кристалле UO_2 и структурных аналогах (CaF_2).

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 ($E_A[\text{I}] = 2.19 \pm 0.08 \text{ эВ}$, $E_A[\text{II}] = 2.7 \pm 0.1 \text{ эВ}$) для этих наборов показывает актуальность уточнения потенциала $U[\text{He}-\text{O}^{2-}]$.

Эффективные энергии активации диффузии E_A , рассчитанные с потенциалами Grimes et al. в настоящей работе и другими авторами (Govers et al., 2009), достаточно близки для того, чтобы считать достоверными оба результата: в настоящей работе $E_A[\text{Grimes et al.}] = 2.54 \pm 0.07 \text{ эВ}$, Govers–2009 получили $E_A[\text{Grimes et al.}] = 2.4 \text{ эВ}$.

Диффузию криптона моделировали при температурах от 2325 К до 2800 К. Парный потенциал Kr–O описывал сильное связывание криптона и кислорода в известной форме «две экспоненты» с параметрами $\epsilon_{\text{KrO}} = 1.10 \text{ eV}$, $\beta_{\text{KrO}} = 1.30 \text{ \AA}^{-1}$, $R_{\text{m,KrO}} = 2.42 \text{ \AA}$. Равновесными положениями атомов криптона, аналогично гелию, оказались междуузельные позиции. Тем не менее, в соседнюю позицию атом криптона переходил через анионную вакансию, за время ~ 2 пс. Модельная эффективная энергия активации диффузии составила $4.8 \pm 0.3 \text{ эВ}$.

В четвертой главе 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 – 2.2 нм. Пузырьки изученными каскадами не разрушались, однако отдельные быстрые атомы гелия и ксенона могли отрываться от пузырька, получая высокие энергии (до 90 % энергии первичного иона отдачи, составлявшей 87.7 кэВ). Обнаружена диффузионная миграция атомов гелия в поврежденную каскадом столкновений область кристаллической решетки. Атомы ксенона за время моделирования не диффундировали в разупорядоченную область. Тем не менее, ксеноновые пузырьки постепенно изменяли свою форму.

Радиогенные газы в матрице оксидного топлива образуют пузырьки размером 1–10 нанометров. Согласно экспериментальным данным, пузырьки ксенона в UO_2 характеризуются плотностью упаковки, близкой к кристаллическому ксенону (20.4 нм^{-3}), а также наличием ближнего порядка в расположении атомов. Форма таких пузырьков близка к сферической. Считается, что гелий накапливается в тех же пузырьках, как и криптон.

В настоящей 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. Модельные концентрации ксенона и гелия в пузырьках составляли 1 и 3 атома на тривакансию, соответственно. Такие концентрации дают конденсированное состояние этих газов.

Пузырьки, как гелиевые, так и ксеноновые, полностью каскадами столкновений не разрушались. Вместо этого, из пузырька выбивались отдельные атомы. Такое поведение пузырьков наблюдали при моделировании и другие авторы. Высвобождение быстрых атомов происходило практически в «момент удара» каскада за время, существенно меньшее периода тепловых колебаний атомов, порядка 0.01 пс. Энергии высвобождаемых атомов достигали десятков тысяч электронвольт, особенно высокими эти значения могли быть для ксенона.

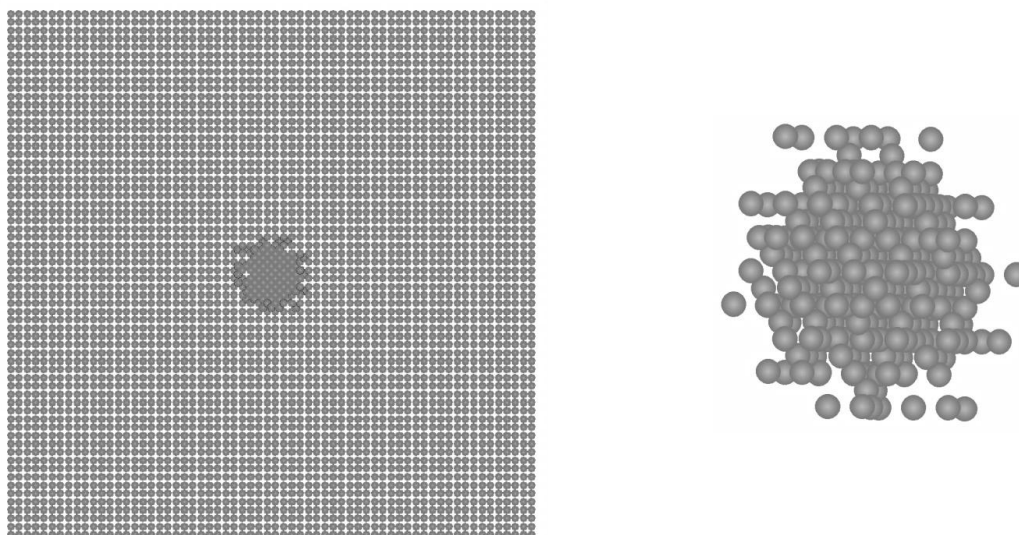


Рис. 7. Модельный кристаллит PuO_2 и гелиевый пузырек из 312 атомов в начале вычислительного эксперимента. Показаны катионы плутония, анионы кислорода не изображены, для наглядности.

При релаксации смешанного гелий-ксенонового пузырька атомы гелия переходили из центральной области кластера во внешнюю область, граничащую с кристаллической матрицей. Это могло быть вызвано использованием потенциалов взаимодействия, моделирующих сильное связывание гелия с катионами кристалла. После «удара» баллистического каскада, атомы гелия диффузионно перемещались в поврежденную каскадом кристаллическую решетку. Этот процесс заканчивался в течение 5-пс, по мере достижения атомами границ поврежденной области. Кластеры атомов ксенона оставались компактными, однако изменяли форму, предположительно вытягиваясь в сторону радиационного повреждения кристаллической решетки (Рис. 8).

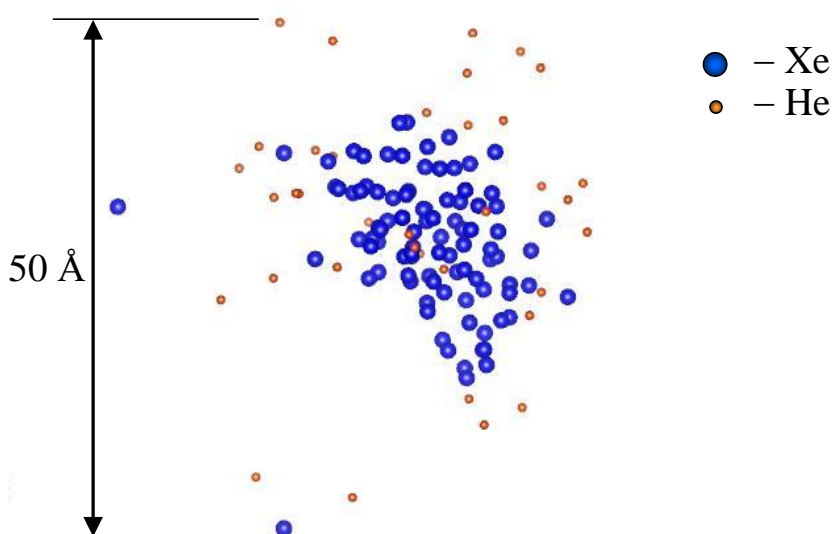


Рис. 8. Состояние пузырька Хе-Не через 13 пс после «удара» баллистического каскада. Кристаллическая матрица PuO_2 не показана.

В пятой главе рассмотрено молекулярно-динамическое моделирование распыления вещества с поверхности нанокристаллов PuO_2 под воздействием баллистических каскадов столкновений, вызываемых альфа-распадом плутония. Зарегистрирован выход как одиночных ионов, так и кластеров, содержащих до нескольких сотен частиц. Полученные распределения кластеров по размерам характеризуются сравнительно 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.

Для проверки модели и потенциалов взаимодействия, оценили пороговую энергию необратимого смещения ионов кислорода E_d в чистых оксидах UO_2 и PuO_2 . Наименьшие значения E_d были получены в направлении, заданном единичным вектором $(0.91, -0.33, 0.24)$: $E_d[\text{UO}_2] = 22$ эВ, $E_d[\text{PuO}_2] = 28$ эВ. Эти значения считаем верхними оценками E_d кислорода, поскольку могли существовать направления, в которых пороговые энергии смещения получились бы ещё меньшими. Оценка $E_d[\text{UO}_2] = 22$ эВ близка к эмпирической рекомендации, равной 20 эВ.

Распределения кластеров по размерам, полученные для различных каскадов, оказались схожими. Вероятности образования больших кластеров оказались принципиально более высокими, чем могло бы предсказывать экспоненциальное распределение. Максимальный размер кластера составил 949 частиц.

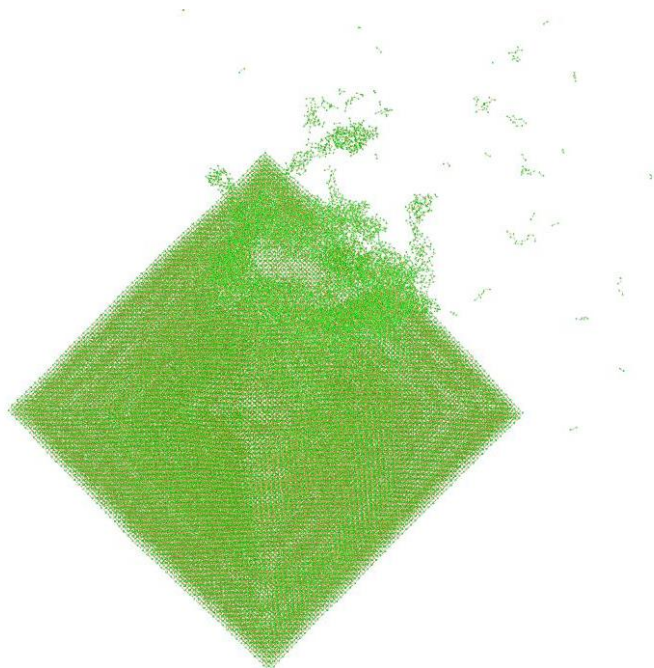


Рис. 9. Распыление вещества с поверхности октаэдрического кристалла PuO_2 под воздействием каскада столкновений. Время эволюции системы – 15.6 пс.

Заряды большинства кластеров находились в пределах $\pm 4e$. Тем не менее, были зарегистрированы кластеры с отрицательными зарядами до $-24e$. Положительных зарядов подобной величины у кластеров не было. 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. Пример распыления вещества с поверхности нанокристалла октаэдрической формы приведён на Рис. 9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги исследования

1. Рассчитаны коэффициенты диффузии урана и плутония в объёме смешанных оксидов $(U,Pu)O_2$ при температурах от 2650 К до 3100 К, в диапазоне значений от $2 \cdot 10^{-12}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Получен вакансионный механизм перемещения посредством движением катионной вакансии с поверхности через объём.

2. Рассчитаны коэффициенты диффузии тория в объёме кристалла ThO_2 при температурах от 3100 К до 3600 К, в диапазоне значений от $5 \cdot 10^{-12}$ до $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

3. Исследован вакансионный механизм диффузии катионов тория в модельных нанокристаллах при движении катионной вакансии с поверхности через объём. Показано, что катионы навстречу вакансии перемещались коллективно: смещение одного из них 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 $7 \cdot 10^{-8}$ см²/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 $4 \cdot 10^{-4}$ см²/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 $(\text{U,Pu,Th})\text{O}_2$, 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Seitov, D.D. A mechanism of cation diffusion in ThO_2 nanocrystal bulk. A molecular dynamic simulation / **D.D. Seitov**, S.S. Pitskhelaury, K.A. Nekrasov, A.S. Boyarchenkov, A. Ya. Kupryazhkin // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466. – P. 030040. 0,38 п.л. / 0,1 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

2. Seitov, D.D. Diffusion of oxygen in hypostoichiometric uranium dioxide nanocrystals. A molecular dynamics simulation / K.A. Nekrasov, A.E. Galashev, **D.D. Seitov**, S.K. Gupta // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8, No 1. – P. 20218107. 0,75 п.л. / 0,19 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

3. Seitov, D.D. Sputtering of material from the surface of PuO_2 crystals by collision cascades impact. A molecular dynamics study / K.A. Nekrasov,

D.D. Seitov, A.A. Pomosova, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.B. Usseinov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 475. – P. 39–43. 1,25 п.л. / 0,31 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

4. Seitov, D.D. The impact of the collision cascades on the xenon and helium clusters in PuO₂ crystals. A molecular dynamics simulation / **D.D. Seitov**, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.B. Usseinov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 476. – P. 26–31. 1,37 п.л. / 0,34 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

5. Seitov, D.D. A simulation of the helium diffusion in uranium dioxide crystals: a comparison of the interaction potentials / **D.D. Seitov**, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.T. Akilbekov // Bulletin of the Karaganda University. «Physics» series. – 2017. – Vol. 87, No 3. – P. 26–30. 0,38 п.л. / 0,19 п.л. (*Web of Science*)

6. Seitov, D.D. A comparison of inter-particle potentials for molecular dynamic simulation of the impact of collision cascades on xenon bubbles in plutonium dioxide / **D.D. Seitov**, S.S. Pitskhelaury, K.A. Nekrasov, A. Ya. Kupryazhkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. – P. 070003. 0,31 п.л. / 0,08 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

7. Seitov, D.D. Sintering of uranium dioxide nanoparticles. A molecular dynamics simulation / **D.D. Seitov**, Y.Y. Gracheva, K.A. Nekrasov, A. Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.T. Akilbekov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174(1). – P. 020058. 0,31 п.л. / 0,08 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

8. Seitov, D.D. The equilibrium shapes of plutonium dioxide nanocrystals: A molecular dynamics simulation / K.A. Nekrasov, A.S. Boyarchenkov, **D.D. Seitov**, S.K. Gupta, A. Ya. Kupryazhkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2220(1). – P. 130002. 0,38 п.л. / 0,1 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

9. Seitov, D.D. The temperature dependence of the vacancy concentration in (U, Pu)O₂ crystals. A molecular dynamics simulation / I.A. Popov, K.A. Nekrasov, **D.D. Seitov**, S.K. Gupta // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015. – P. 020076. 0,38 п.л. / 0,1 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

10. Seitov, D.D. Re-resolution of Xenon Clusters in Plutonium Dioxide under the Collision Cascade Impact: A Molecular Dynamics Simulation / **D.D. Seitov**, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, A.T. Akilbekov // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1886. – P. 020018. 0,38 п.л. / 0,1 п.л. (*Web of Science, Scopus*).

Другие публикации:

11. **Seitov D.D.**, Nekrasov K.A., Kupryazhkin, A. Ya., Krypton Diffusion in UO₂ Assuming a Strong Bonding Krypton-Oxygen. A Molecular Dynamics Simulation / **D.D. Seitov**, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin // Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. PHYSICS. ASTRONOMY Series. – 2020. – Vol. 4, No 133. – P. 86–91.

Плоская печать

Формат 60×84 1/16
Тираж 100 экз.

Бумага писчая
