



Д. Сеитов<sup>1</sup>, К.А. Некрасов<sup>1\*</sup>, С.С. Пицхелаури<sup>1</sup>,  
А.С. Боярченко<sup>1</sup>, А.Я. Купряжкин<sup>1</sup>, С.К. Гупта<sup>2</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Колледж Святого Ксавьера, Ахмадабад, Индия

E-mail: k.a.nekrasov@urfu.ru

## Молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии тория в суперионном состоянии нанокристаллов ThO<sub>2</sub>

**Аннотация.** Проведено молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии катионов тория в объеме изолированных кристаллитов ThO<sub>2</sub>, имевших свободную поверхность. Модельные системы состояли из 15960 частиц, длительности вычислительных экспериментов достигали 2 мкс. В суперионном состоянии кристаллов получено количественное совпадение коэффициентов диффузии тория и кислорода с экспериментальными данными, экстраполированными к высоким температурам. В диапазоне температур от 2725 К до 3600 К, включавшем суперионную и кристаллическую фазы, исследована диффузия катионов тория в присутствии специально созданных катионных вакансий, получена оценка энергии миграции катионов, равная  $(5.9 \pm 0.3)$  эВ. Эффективные энергии активации диффузии тория и кислорода сопоставлены с экспериментальными данными.  
**Ключевые слова:** диффузия, молекулярная динамика, диоксид тория, суперионное состояние.

DOI: [doi.org/10.32523/2616-6836-2023-144-3-6-15](https://doi.org/10.32523/2616-6836-2023-144-3-6-15)

### Введение

Кристалл ThO<sub>2</sub> является одним из ближайших структурных аналогов диоксидов урана и плутония, используемых как ядерное топливо. В будущем и сам диоксид тория может найти применение в качестве сырьевого изотопа, аналогичного урану-238. Торий-содержащее топливо отличалось бы от диоксида урана повышенными температурой плавления и теплопроводностью, а также принципиально меньшей наработкой трансурановых актинидов, определяющих долгосрочную активность отработавшего ядерного топлива [1].

В процессе эксплуатации, кристаллы ядерного топлива подвержены интенсивному радиационному разупорядочению. Процессы релаксации радиационных повреждений сопровождаются переносом массы, скорость которого в оксидном топливе определяется диффузией катионов, на несколько порядков менее подвижных, чем кислород [2]. Для прогнозирования свойств облученного топлива актуальны как экспериментальное, так

и вычислительное изучение механизмов переноса катионов. Известно, что подвижность катионов в кристаллах  $\text{UO}_{2\pm x}$  и  $\text{PuO}_{2\pm x}$  очень чувствительна к содержанию кислорода, которое изменяется сравнительно легко. С другой стороны, диоксид тория отличается постоянством стехиометрического состава. В ряде экспериментальных работ [2-3] диоксид тория использовали как матрицу для изучения диффузии урана и плутония, внедренных в кристалл  $\text{ThO}_2$ , при контролируемом содержании кислорода. В этих работах коэффициенты диффузии всех трех катионов оказывались близкими. Стабильность содержания кислорода в  $\text{ThO}_2$  также повышает достоверность сопоставления результатов вычислительного моделирования с экспериментальными данными.

В качестве инструментов для вычислительного моделирования кристаллов  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  успешно используют классическую молекулярную динамику (МД), а также первопринципные расчеты (см., например, обзоры [4-6]). Преимуществом классической динамики является максимально высокая производительность моделирования, позволяющая изучать сравнительно большие системы и времена эволюции. Именно этот подход применили в настоящей работе для исследования нанокристаллов из тысяч частиц на интервалах модельного времени, достигавших микросекунд.

Моделирование диффузии катионов тория в нанокристаллах рассматриваемого размера было проведено в предыдущей работе [7]. Наличие свободной поверхности позволило исследовать миграцию катионов в присутствии термических вакансий, перемещавшихся с поверхности в объём кристалла. Был обнаружен новый механизм диффузии катионов в объёме, заключающийся в их коллективном движении навстречу вакансии с выходом в междоузельные позиции. В настоящей работе методом молекулярной динамики получена энергия активации такой диффузии, проведено сопоставление модели с экспериментальными данными.

### Методика моделирования

Аналогично работе [7], в настоящей работе рассмотрена самодиффузия тория и кислорода в модельных изолированных кристаллитах  $\text{ThO}_2$ , имевших форму правильного октаэдра и состоявших из 15960 частиц. Свободная поверхность кристаллитов обеспечивала возможность термического разупорядочения по Шоттки с естественной диффузией катионных вакансий в объём кристалла. Температуры модельных систем варьировались от 2000 К до 3650 К в зависимости от задачи вычислительного эксперимента. Длительности вычислительных экспериментов достигали 2 мкс модельного времени. Взаимодействие ионов описывали парными потенциалами, предложенными в работе [8]. Эти потенциалы совместимы с набором МОХ-07 [9-10], успешно использованном в предыдущих работах для моделирования разупорядочения явлений переноса и фазовых переходов в диоксидах  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$  [9-12].

Уравнения движения ионов интегрировали методом «с перешагиванием» и шагом по времени  $\Delta t = 3 \cdot 10^{15}$  с, стабильность температуры обеспечивали термостатом Берендсена [13]. Коэффициенты диффузии рассчитывали с использованием среднего квадрата смещения ионов  $\langle a^2(t) \rangle$  и соотношения Эйнштейна

$$D = \langle a^2(t) \rangle / 6t. \quad 1)$$

Для выделения объёмной диффузии при расчёте  $\langle a^2(t) \rangle$  использовали только ионы, находившиеся внутри центральной сферы, удаленной от границ кристаллита не менее, чем на 1.75 постоянных решётки кристалла.

При больших временах  $t$  рассчитываемый средний квадрат смещения ионов чувствителен к вращению изолированных модельных кристаллитов вокруг центра инерции, возникающему из-за накопления вычислительных погрешностей. Твердотельную составляющую вращения компенсировали на каждом шаге интегрирования уравнений

движения с использованием оригинальной методики. Тем не менее, при длительностях моделирования порядка микросекунд поворот всё же накапливался. Этот эффект компенсировали на этапе обработки результатов с использованием дополнительной процедуры, предложенной в работе [14].

### Обсуждение результатов

Диапазон температур, в котором рассчитаны коэффициенты диффузии тория  $D_{Th}$ , при высоких температурах ограничен плавлением модельных нанокристаллов, а при низких температурах – временами, доступными для моделирования. Плавление в настоящей работе наблюдали при температурах свыше 3600 К. При  $T = 3600$  К метастабильность кристаллитов не препятствовала получению  $D_{Th}$ , поскольку плавилась такие кристаллиты при временах  $t > 0.75$  мкс, достаточных для усреднения  $\langle a^2(t) \rangle$ .

Интерпретация температурных зависимостей  $D(T)$  зависит от того, насколько постоянен основной механизм диффузии в исследуемом температурном диапазоне. Вблизи плавления к вакансионному механизму диффузии могло добавиться френкелевское разупорядочение катионной подрешётки, сопровождаемое обменной диффузией. Для выяснения устойчивости вакансионного механизма в настоящей работе детально отследили миграцию катионов при температурах  $T = 3625$  К и  $T = 3650$  К до начала плавления. На десятки диффузионных перемещений пришёлся единственный случай обнаружения обменной диффузии, что позволяет принять вакансионный механизм в качестве основного при всех рассмотренных в работе температурах.

В связи с низкой подвижностью катионов в  $ThO_2$  прямое молекулярно динамическое моделирование их диффузии при естественной генерации термических вакансий удаётся реализовать лишь в пределах суперионного состояния, характеризующегося экстремальным разупорядочением подрешетки анионов кислорода. Положение и степень завершенности суперионного перехода в модельных кристаллитах могли зависеть от их размеров, а также от граничных условий. Для выяснения характеристик суперионного состояния в настоящей работе рассчитали коэффициенты диффузии кислорода для температур от 2000 К до 3000 К. На Рисунке 1 приведено сравнение результатов этого расчёта с данными из предыдущей работы [7], полученными для периодических граничных условий, а также изолированных кристаллитов из 13908 частиц и 15960 частиц при температурах 3050–3600 К.

Из Рисунка 1 видно, что суперионный переход в модельных кристаллах диоксида тория, аналогично кристаллам  $UO_2$  и  $PuO_2$  [15], происходит плавно и завершается при температурах более высоких, чем температура плавления нанокристаллов, рассмотренных в настоящей работе и предыдущей работе [7]. Завершить суперионный переход в работе [7] позволило моделирование с периодическими граничными условиями (ПГУ), при котором кристаллы могли быть без плавления перегреты до 5000 К по причине отсутствия поверхности. В условиях завершенного суперионного перехода эффективная энергия активации диффузии кислорода (равная тангенсу угла наклона графика на Рисунке 1) совпала с энергией активации междоузельной миграции  $E_1$  и составила 1.1 эВ, в хорошем соответствии с экспериментальными данными, известными для диоксида урана (0.9 эВ [2]).

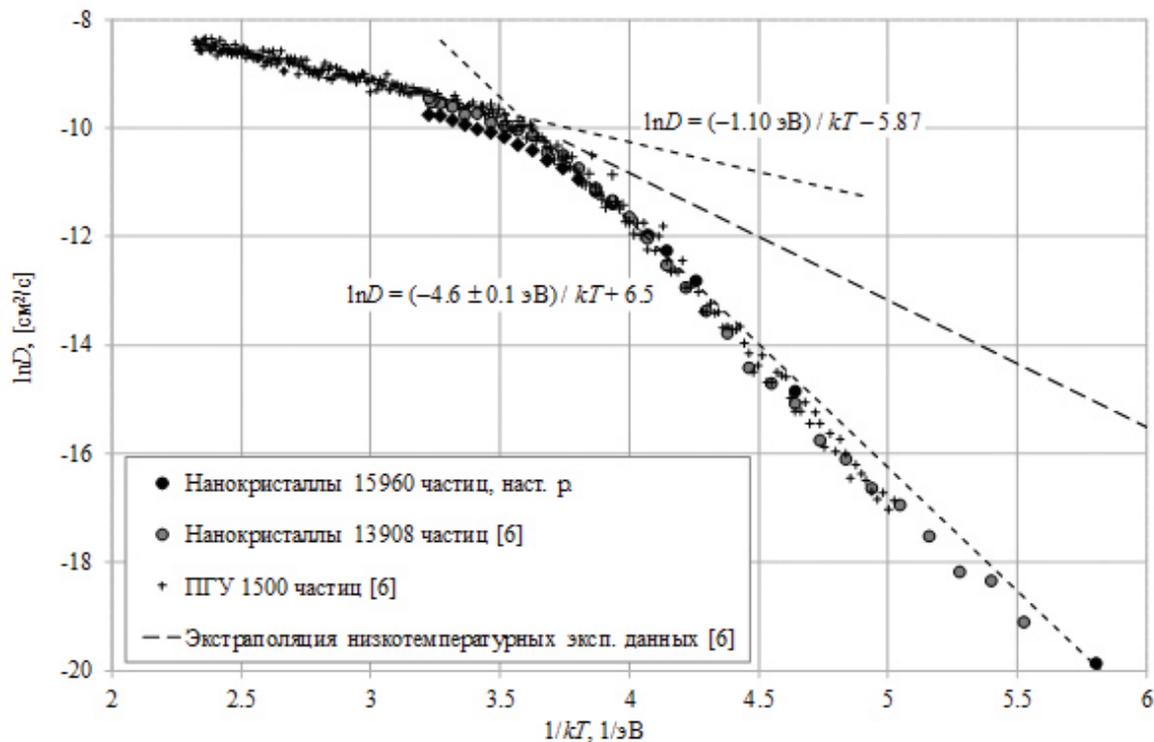


Рисунок 1. Зависимости коэффициента диффузии кислорода в  $\text{ThO}_2$  от температуры

Согласно низкотемпературным экспериментальным данным ( $T < 1000$  К), диффузия кислорода в кристаллической фазе, далекой от суперионного состояния, происходит по междоузельным позициям, в которые атомы перемещаются из узлов кислородной подрешетки (термическое антифренкелевское разупорядочение AF). В приближении низкой концентрации дефектов эффективная энергия активации такой диффузии даётся формулой

$$E_D = E_I + E_{AF} / 2, \quad (2)$$

где  $E_{AF}$  – энергия активации антифренкелевского разупорядочения, экспериментальная оценка которой по формуле (2) составляет 3 эВ с учётом значения  $E_D[\text{ThO}_2] = 2.35$  эВ [2]. Как видно из Рисунка 1, значения коэффициента диффузии кислорода, рассчитанные в суперионной области, близки к экстраполяции экспериментальных данных. Тем не менее, при понижении температуры графики расходятся, поскольку модельная эффективная энергия активации диффузии кислорода ( $E_{D,ox} = 4.6$  эВ) оказывается существенно более высокой, чем экспериментальная энергия активации (2.35 эВ).

Статический расчёт энергии  $E_{AF}[\text{ThO}_2]$  с парными потенциалами взаимодействия, используемыми в настоящей работе, дал значение  $E_{AF}[\text{ThO}_2] = 4.5$  эВ, что соответствует эффективной энергии  $E_D = E_I + E_{AF} / 2 = 3.35$  эВ, заниженной по сравнению с динамическим значением  $E_{D,ox} = 4.6$  эВ. Подобное расхождение ранее наблюдали при моделировании  $\text{UO}_2$  в работе [15], где объяснили его присутствием обменной диффузии кислорода вблизи суперионного перехода.

Отметим ещё раз, что в настоящей работе, а именно при температуре плавления модельных кристаллитов, равной 3600 К, суперионный переход ещё не завершился. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в суперионном состоянии приближенно

характеризовалась эффективной энергией активации  $E_{D,Оx} = 2.6 \pm 0.1$  эВ. Формула (2) в этом случае даёт оценку энергии антифренкелевского разупорядочения  $E_{AF} = 3$  эВ.

График на Рисунке 1 показывает, что понижение эффективной энергии активации диффузии кислорода, соответствующее суперионному переходу, в настоящей работе начинается при температуре 3050 К. На эту же температуру приходится экспериментальный пик теплоёмкости  $ThO_2$ , полученный в работе Ronchi-96 [16]. Расчет коэффициента диффузии тория в предыдущей работе [7] был ограничен температурой  $T = 3100$  К. В настоящей работе эти данные дополнены температурой  $T = 3050$  К (15 вычислительных экспериментов длительностью по 2 мкс). Также уточнили коэффициент диффузии тория при температуре 3600 К, ограничивающей диапазон моделирования со стороны плавления. Результаты показаны на Рисунке 2, в сравнении с экспериментальной рекомендацией [2, 17-19].

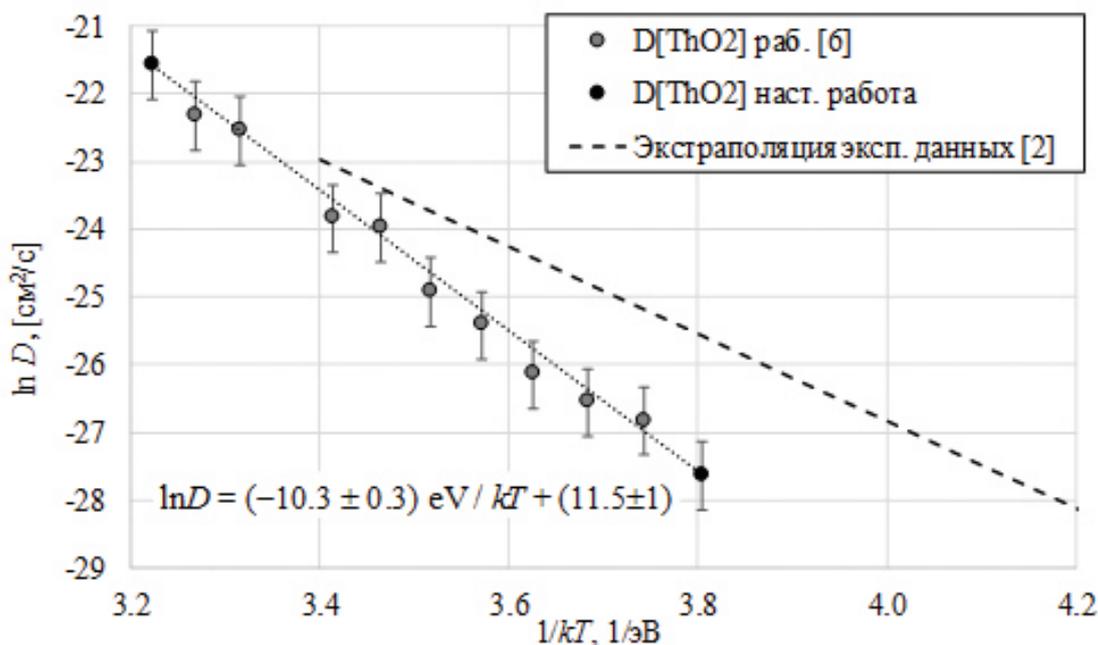
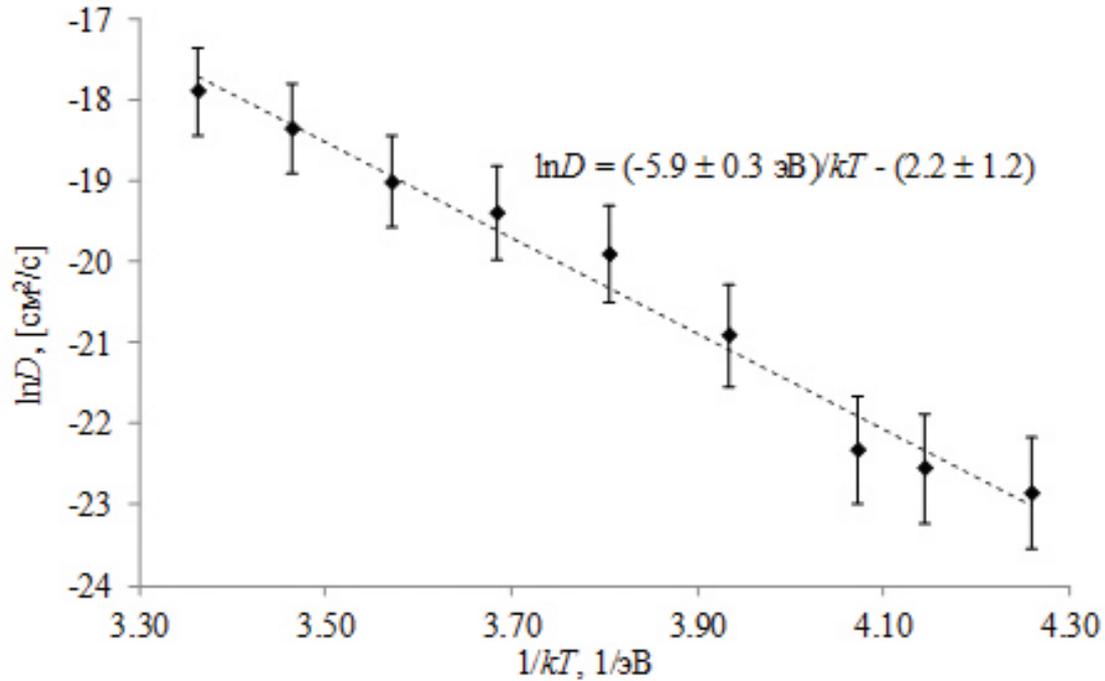


Рисунок 2. Зависимости коэффициента диффузии тория в  $ThO_2$  от температуры

Как показывает Рисунок 2, температурная зависимость коэффициента диффузии тория в аррениусовских координатах при всех изученных температурах хорошо описывается одной прямой, что свидетельствует о постоянстве основного механизма диффузии. Выше уже отмечено, что этот механизм представлял собой движение катионной вакансии через объём модельных кристаллитов. Экспериментальные данные [2, 17-19] относятся к диапазону температур от 1750 до 2500 К, на Рисунке 2 показана их экстраполяция к суперионному состоянию. Видно, что экспериментальная и модельная прямые пересекаются вблизи плавления, однако различаются, то есть энергиями активации диффузии. Экспериментальное значение эффективной энергии активации составляет 6.5 эВ [2], тогда как модельное –  $E_{D,Th} = 10.3$  эВ.

Для выяснения причины расхождения в настоящей работе получили энергию активации диффузии тория в окрестности катионных вакансий  $V_{Th}$ , которые создавали искусственно в центре модельных кристаллитов. С учётом требования электронейтральности объёма катионные вакансии создавали в составе связанных кластеров  $V_{Th} \cdot 2V_{O'}$  включавших две анионные вакансии  $V_{O'}$ . В ходе вычислительных экспериментов такие кластеры могли распадаться с образованием несвязанных трио Шоттки  $V_{Th} + V_{O'} + V_{O'}$  либо пар  $V_{Th} \cdot V_{O'} + V_{O'}$  как и захватывать дополнительные вакансии. Молекулярно-динамическое моделирование

использовали для отслеживания диффузии катионов вплоть до выхода катионной вакансии из центральной области кристаллов. Полученная зависимость коэффициента диффузии тория от температуры показана на Рисунке 3.



**Рисунок 3.** Зависимости коэффициента диффузии тория в  $\text{ThO}_2$  от температуры в присутствии искусственных катионных вакансий

Энергия активации, характеризующая наклон графика на Рисунке 3, отличается от величины  $E_D[\text{ThO}_2]$  тем, что не включает энергию образования катионных вакансий, поскольку они создавались искусственно. Будем ниже называть эту новую величину энергией миграции тория и обозначать через  $E_{M,\text{Th}}$ . Благодаря существованию искусственной катионной вакансии, значения коэффициента диффузии были повышены, что позволило изучить температурный диапазон от 2750 до 3600 К с нижней границей за пределами суперионного состояния. Достоверного изменения  $E_{M,\text{Th}}$  при переходе между суперионной и кристаллической фазами не обнаружено, все температуры можно описать одним значением  $E_{M,\text{Th}} = (5.9 \pm 0.3)$  эВ. Полученное значение сопоставимо с известными первопринципными расчетами для диоксида урана (4.4 эВ [20], 4.2 эВ [21]), однако существенно завышено по сравнению с экспериментальными рекомендациями для того же  $\text{UO}_2$  (2.4 эВ [2], 1.5–2.5 эВ [22]).

Сопоставить полученные выше значения  $E_{D,\text{Th}} = 10.3$  эВ и  $E_{M,\text{Th}} = 5.9$  эВ можно с использованием известной термодинамической теории Лидиарда и Матцке (Lidiard and Matzke [6]). В зависимости от состояния катионной вакансии при миграции возможны следующие варианты эффективной энергии диффузии:

$$\begin{aligned}
 E_{D,V_{\text{Th}}2VO} &= E_{V_{\text{Th}}2VO} + E_{M,\text{Th}}; \\
 E_{D,V_{\text{Th}}VO+VO} &= E_{V_{\text{Th}}VO+VO} + E_{M,\text{Th}} - 0.5E_{AF}; \\
 E_{D,V_{\text{Th}}+VO+VO} &= E_{V_{\text{Th}}+VO+VO} + E_{M,\text{Th}} - E_{AF}.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Здесь  $E_{V_{Th} \cdot 2V_O} = 6.9$  эВ,  $E_{V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 9.7$  эВ,  $E_{V_{Th} + V_O + V_O} = 12.7$  эВ – энергии образования комплексов  $V_{Th} \cdot 2V_O$ ,  $V_{Th} \cdot V_O + V_O$  and  $V_{Th} + V_O + V_O$  для оценки которых используем значения, рассчитанные ранее методом решеточной статистики в работе [7]. В суперионном состоянии энергию антифренкелевского разупорядочения оцениваем пониженным значением  $E_{AF} = 3$  эВ, полученным выше при обсуждении Рисунка 1. В результате получается, что  $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} = 12.8$  эВ,  $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 14.1$  эВ,  $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O} = 15.6$  эВ. Все три значения завышены по сравнению с результатом моделирования, однако позволяют предположить, что миграция катионных вакансий происходила в форме связанных электронейтральных кластеров  $V_{Th} \cdot 2V_O$ , так как  $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} < E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} < E_{D, V_{Th} + V_O + V_O}$ . В работе [23] при молекулярно-динамическом моделировании стехиометрического  $UO_2$  катионные вакансии мигрировали преимущественно в форме заряженных кластеров  $V_{Th} \cdot V_O$ .

На основании экспериментальных работ механизмом диффузии катионов в  $ThO_2$  считается движение вакансий  $V_{Th}$ , однако данных о количестве анионных вакансий в ближайшей окрестности  $V_{Th}$  нам не известно. Значения  $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 14.1$  эВ,  $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O} = 15.6$  эВ при переходе от суперионного состояния в кристаллическую фазу могут понизиться из-за возрастания  $E_{AF}$ . Как обсуждалось выше, статическая оценка  $E_{AF}$  в настоящей работе составляет 4.5 эВ, динамическая оценка  $E_{AF}$  достигает 7 эВ, в случае подстановки значения  $E_{D, O_x} = 4.6$  эВ в формулу (2). Использование этих значений  $E_{AF}$  в формуле (3) понижает энергии  $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O}$  и  $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O}$  до значений (13.3 эВ, 14.1 эВ) в первом случае и (12.1 эВ, 11.6 эВ) – во втором. Таким образом, нельзя исключить того, что состояние мигрирующих катионных вакансий при суперионном переходе изменяется.

В связи с неопределенностью значения модельного значения  $E_{AF}$  ограничимся обсуждением динамической энергии образования электронейтрального кластера  $V_{Th} \cdot 2V_O$ . При значениях  $E_{D, Th} = 10.3$  эВ и  $E_{M, Th} = 5.9$  эВ формула (3) даёт для него энергию образования  $E_{V_{Th} \cdot 2V_O} = 4.4$  эВ, понижение которой относительно статического расчёта может быть объяснено лучшей оптимизацией структуры кластера при динамическом моделировании. Теперь использование экспериментальной оценки энергии миграции вакансии  $E_{M}[UO_2] \approx 2$  эВ даст оценку  $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} = 6.4$  эВ, совпадающую с экспериментом [2].

### Заключение

Моделирование, проведенное в настоящей работе, позволило получить количественное совпадение коэффициентов диффузии тория и кислорода в объёме изолированных кристаллитов  $ThO_2$  с экстраполяциями экспериментальных данных в пределах суперионного состояния. Однако эффективные энергии активации диффузии тория, а также кислорода в кристаллической фазе были завышены по сравнению с экспериментом, что привело к слишком быстрому снижению коэффициентов диффузии на границе суперионного состояния и кристаллической фазы. В случае тория необходимо точнее воспроизвести энергию миграции катионной вакансии.

### Благодарности

Д.Д. Сеитов и К.А. Некрасов благодарят Комитет науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, проект AP19174919. С.К. Гупта благодарит Департамент науки и технологий Министерства науки и технологий Республики Индия (DST) и Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), грант INT/RUS/RFBR/IDIR/P-6/2016.

## Список литературы

1. S. David, E. Huffer, and H. Nifenecker, *Europhys. News.* 38 (2007) 24-27.
2. H.J. Matzke, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 2 (83) (1987) 1121.
3. O.T. Sorensen, O. Johannesen and K. Clausen in *Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, ed. F. W. Poulsen, N. Hessel Anderson, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sorensen (Riso Natl. Lab., Denmark, 1985), pp. 93-118.
4. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 161.
5. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 66.
6. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 66.
7. S.S. Pitskhelaury, D.D. Seitov, K.A. Nekrasov, A.S. Boyarchenkov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, *Materials Today: Proceedings* (2023) in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.244>.
8. D.D. Seitov, S.S. Pitskhelaury, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *AIP Conference Proceedings.* 2466 (2022) 030040.
9. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *Journal of Nuclear Materials* 419 (2011) 217-225.
10. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *ISJAE* 8 (2007) 43-52.
11. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, *J. Nucl. Mater.* 512 (2018) 440.
12. M.A. Kortneva, S.V. Starikov. *Physica Tverdogo Tela* 58(1) (2016) 170-175.
13. H.J.C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *Journal of Chemical Physics*, 81(8) (1984) 3684–3690.
14. I.A. Popov, K.A. Nekrasov, D.D. Seitov, S.K. Gupta, *AIP Conference Proceedings* 2015 (2018) 020076.
15. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 215.
16. C. Ronchi and J. P. Hiernaut, *J. Alloy Compd.* 240 (1996) 179–185.
17. H. Matzke, *J. Phys. (Paris) C7-12* (1976) 452.
18. D. A. King, *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 347.
19. B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103.
20. B. Dorado, D.A. Andersson, C.R. Stanek, M. Bertolus, B.P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035110.
21. J.R. Matthews, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 2(87) (1987) 1273–1285.
22. A. S. Boyarchenkov, S. I. Potashnikov, K. A. Nekrasov, A. Ya. Kupryazhkin, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 148–161.

**Д. Сеитов<sup>1</sup>, К.А. Некрасов<sup>1</sup>, С.С. Пицхелаури<sup>1</sup>, А.С. Боярченков<sup>1</sup>, А.Я. Купряжкин<sup>1</sup>,  
С.К.Гупта<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ресейдің бірінші президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералдық университеті,  
Екатеринбург, Ресей

<sup>2</sup>Сент-Ксавье колледжі, Ахмедабад, Үндістан

### **ThO<sub>2</sub> нанокристалдарының супериондық күйіндегі торийдің өзіндік диффузиясының молекулалық динамика әдісімен модельдеу**

**Аңдатпа.** Бос беті бар ThO<sub>2</sub> оқшауланған кристаллиттерінің көлемінде торий катиондарының өздігінен диффузиясын молекулалық-динамикалық модельдеу жүргізілді. Модельдік жүйелер 15960 бөлшектен тұрды, есептеу эксперименттерінің ұзақтығы 2 микросекундқа дейін жетті. Кристаллдардың супериондық күйінде жоғары температураға экстраполяцияланған эксперименттік деректермен торий мен оттегінің диффузиялық коэффициенттерінің сандық сәйкестігі алынды. Супериондық және кристалдық фазаларды қамтитын 2725 К-ден 3600 К-ге дейінгі температура диапазонында арнайы құрылған катиондық вакансияның қатысуымен торий катиондарының диффузиясы зерттелді,  $(5.9 \pm 0.3)$  эВ-ге тең катиондардың көші-қон энергиясы анықталды. Торий мен оттегінің диффузиясын эффективті активация энергиялары эксперименттік мәліметтермен салыстырылады.

**Түйін сөздер:** диффузия, молекулалық динамика, торий диоксиді, супериондық күй.

**D. Seitov<sup>1</sup>, K. Nekrasov<sup>1</sup>, S. Pitskhelaury<sup>1</sup>, A. Boyarchenkov<sup>1</sup>, A. Kupryazkin<sup>1</sup>, S. Gupta<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>St. Xavier's College, Ahmedabad, India

## Molecular dynamics modeling of thorium self-diffusion in the superionic state of ThO<sub>2</sub> nanocrystals

**Abstract.** Molecular dynamics modeling of the self-diffusion of thorium cations in the volume of isolated ThO<sub>2</sub> crystallites with a free surface was carried out. The model systems consisted of 15960 particles, the duration of the computational experiments reached 2 μs. In the superionic state of crystals, a quantitative coincidence of the diffusion coefficients of thorium and oxygen with experimental data extrapolated to high temperatures was obtained. In the temperature range from 2725 K to 3600 K, which included the superionic and crystalline phases, the diffusion of thorium cations in the presence of specially created cation vacancies was studied, and an estimate of the migration energy of cations was obtained equal to (5.9±0.3) eV. The effective activation energies for the diffusion of thorium and oxygen are compared with experimental data.

**Keywords:** diffusion, molecular dynamics, thorium dioxide, superionic state.

## References

1. David S., Huffer E., Nifenecker H., Europhys. News. 38 (2007) 24-27.
2. Matzke H.J., Chem J. Soc. Farad. Trans. 2 (83) (1987) 1121.
3. Sorensen O.T., Johannesen O., Clausen K. *Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, ed. F. W. Poulsen, N. Hessel Anderson, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sorensen (Riso Natl. Lab., Denmark, 1985), pp. 93-118.
4. Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M. J. Nucl. Mater. 366 (2007) 161.
5. Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M. J. Nucl. Mater. 376 (2008) 66.
6. Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y. J. Nucl. Mater. 495 (2017) 66.
7. Pitskhelaury S.S., Seitov D.D., Nekrasov K.A., Boyarchenkov A.S., Kupryazhkin A.Ya., Gupta S.K. *Materials Today: Proceedings* (2023) in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.244>.
8. Seitov D.D., Pitskhelaury S.S., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya., AIP Conference Proceedings. 2466 (2022) 030040.
9. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *Journal of Nuclear Materials* 419 (2011) 217-225.
10. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *ISJAE* 8 (2007) 43-52.
11. Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y. J. Nucl. Mater. 512 (2018) 440.
12. Kortneva M.A., Starikov S.V. *Physica Tverdogo Tela* 58(1) (2016) 170-175.
13. Berendsen H.J.C., Postma J. P. M., Gunsteren W. F. van, DiNola A., Haak J.R. *Journal of Chemical Physics*, 81(8) (1984) 3684-3690.
14. Popov I.A., Nekrasov K.A., Seitov D.D., Gupta S.K. *AIP Conference Proceedings* 2015 (2018) 020076.
15. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 215.
16. Ronchi C. and J. P. Hiernaut, *J. Alloy Compd.* 240 (1996) 179-185.
17. Matzke H., *J. Phys. (Paris)* C7-12 (1976) 452.
18. King D. A. *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 347.
19. Dorado B., Durinck J., Garcia P., Freyss M., Bertolus M. *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103.
20. Dorado B., Andersson D.A., Stanek C.R., Bertolus M., Uberuaga B.P., Martin G., Freyss M., Garcia P., *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035110.
21. Matthews J.R. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*(87) (1987) 1273-1285.
22. Boyarchenkov A. S., Potashnikov S. I., Nekrasov K. A., Kupryazhkin A.Ya., *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 148-161.

### Информация об авторах:

*Д.Д. Сеитов* – младший научный сотрудник, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

*К.А. Некрасов* – кандидат физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

*С.С. Пицхелаури* – младший научный сотрудник, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

*А.С. Боярченко* – кандидат физико-математических наук, главный инженер, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

*А.Я. Купряжкин* – доктор физико-математических наук, профессор, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

*С.К. Гупта* – PhD, доцент, Колледж Святого Ксавьера, Наврангпура, 4168, Ахмадабад, Гуджарат, Индия.

*Д.Д. Сеитов* – кіші ғылыми қызметкер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

*К.А. Некрасов* – физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

*С.С. Пицхелаури* – кіші ғылыми қызметкер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

*А.С. Боярченко* – физика-математика ғылымдарының кандидаты, бас инженер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

*А.Я. Купряжкин* – физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

*С.К. Гупта* – PhD, доцент, Әулие Ксавье колледжі, Наврангпура, 4168, Ахмадабад, Гуджарат, Үндістан.

*D. Seitov* – Junior Researcher, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

*K. Nekrasov* – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

*S. Pitskhelaury* – Junior Researcher, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

*A. Boyarchenkov* – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Lead Engineer, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

*A. Kupryazhkin* – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

*S. Gupta* – PhD, Assistant Professor, St. Xavier's College, 4168, Navrangpura, Ahmedabad, Gujarat, India.