*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1690–1698*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 544.02:544.03*

# СТРУКТУРА И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ FLiBe В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИЯ

**© 2023 г. А. Е. Галашев[a,b,*], А. Ф. Анисимов[a], А. С. Воробьев[a]**

[a] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

[b] *Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: galashev@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.
После доработки 08.06.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Взаимодействие нейтронов как с литием, так и бериллием в жидкосолевых реакторах (ЖСР), использующих в качестве топливной соли FLiBe, приводит к образованию большого количества трития. Тритий, легко проникающий через металлические конструкционные материалы при высоких температурах, представляет радионуклидную опасность. Для решения вопроса безопасности ЖСР необходимо разработать прогностические модели поведения трития в расплавленной фторидной соли. В настоящей работе исследуется самодиффузия атомов трития и фтора, а также изменение структуры расплавленного FLiBe при росте температуры системы от 873 K до 1073 K. Появление трития в системе приводит к увеличению средней энергии межатомных связей как с ростом температуры, так и с повышением концентрации трития в системе. Увеличение температуры также сопровождается формированием более тесного ближнего порядка в окружении атомов трития атомами фтора. Это выражается в формировании высокого первого пика функции радиального распределения $g_{T-F}(r)$, увеличении числа вероятных геометрических соседей, определяемых через многогранники Вороного, и появлении приоритета вращательной симметрии четвертого порядка в окружении атомов трития атомами фтора.

*Ключевые слова:* диффузия, многогранник, молекулярная динамика, солевой расплав, структура, тритий

**DOI:** 10.31857/S0044453723120099, **EDN:** EXVLAT

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкосолевые реакторы (ЖСР) являются перспективным направлением развития ядерной энергетики, так как предлагают высокую эффективность и безопасность, благодаря применению в качестве теплоносителя жидкой соли. Это позволяет избавиться от таких недостатков, характерных для обычных и кипящих водо-водяных реакторов, как давление внутри первого контура и относительно низкая температура закипания теплоносителя. Кроме того, существуют концепты как ЖСР на тепловых, так и на быстрых нейтронах [1, 2]. В качестве охлаждающей жидкости в таких реакторах может использоваться, например, расплав FLiBe который представляет собой бинарную смесь солей LiF и $BeF_2$. FLiBe обладает химической стабильностью, низкой растворимостью трития, низком давлением паров [3]. Вязкость, плотность и теплоемкость расплавов солей $LiF–BeF_2$ и $LiF–BeF_2 + UF_4$ при температуре 700°C была изучена в работах [4, 5]. Природный литий состоит из 7.42% $^6$Li и 92.58% $^7$Li. Тритий ($^3$H) образуется в системе вследствие поглощения нейтронов ее элементами. Соответствующие реакции имеют вид:

$$^6\mathrm{Li} + \mathrm{n}\,(\text{тепловой}) \rightarrow {}^4\mathrm{He} + {}^3\mathrm{H},$$

$$^7\mathrm{Li} + \mathrm{n}\,(\text{быстрый}) \rightarrow {}^3\mathrm{H} + {}^4\mathrm{He} + \mathrm{n},$$

$$^9\mathrm{Be} + \mathrm{n}\,(\text{быстрый}) \rightarrow {}^6\mathrm{Li} + {}^4\mathrm{He}.$$

Для тепловых ЖСР первая реакция является определяющей для производства трития, в быстрых же, помимо нее, возможны реакции с $^7$Li и $^9$Be, конечными продуктами которых также является $^3$H. Кроме того, $^6$Li является хорошим поглотителем нейтронов, из-за чего его присутствие во FLiBe негативно сказывается на безопасности реактора. Выделение трития при облучении в ядерном реакторе образцов FLiBe исследовано в работе [6].

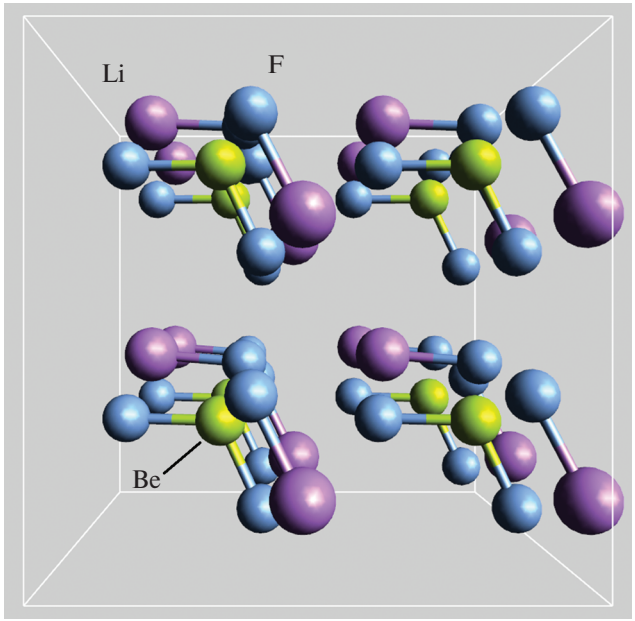


**Рис. 1.** Начальная структура $LiF–BeF_2$.

Несмотря на очистку, загружаемая в реактор соль все же содержит остаточный $^6Li$ (~0.005%), который захватывают нейтроны и генерируют нуклиды трития (T). Тритий является радиоактивным изотопом водорода с периодом полураспада 12.32 года. Как правило, тритий существует в химической форме TF и HT, но также может обнаруживаться в виде нейтрального атома $T^0$ [7]. Растворимость газообразного трития в расплавленной соли мала. Однако при высоких температурах тритий имеет относительно высокую растворимость и коэффициент диффузии в металлических материалах. Следовательно, тритий может проникать из расплавленной соли в первичном контуре во вторичный контур или в атмосферу через трубы теплообменника. Таким образом, HT может диффундировать через металл, вызывая водородное охрупчивание. Была создана и протестировали модель TRIDENT эволюции и диффузии трития [8]. С другой стороны, TF представляется сильным коррозионным реагентом, который разрушает конструкционный металл. Крайне опасным загрязнителем окружающей среды является тритированная вода. Управление содержанием трития в ЖСР имеет первостепенное значение. Для адсорбции TF и HT используется графит. При создании макромодели распространения трития целесообразно рассматривать производство, адсорбцию, коррозию и проникновение трития как обобщенную характеристику переноса трития [9].

Цель настоящей работы – исследовать поведение трития в расплаве FLiBe при высоких температурах методом первопринципной молекулярной динамики, а также рассчитать кинетические, энергетические и структурные характеристики этого солевого расплава, обращая особое внимание на установление ближнего окружения вокруг атомов трития.

## КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для моделирования расплава $LiF–BeF_2$ использовалась кубическая ячейка, в которую помещались 8 Be, 16 Li и 32 F атома, т.е. соотношение между компонентами LiF и $BeF_2$ было равным 66 к 34. Плотность исследуемых систем соответствовала экспериментальным значениям плотности FLiBe при заданных температурах [10]. Структура чистого FLiBe, т.е. системы, не содержащей примесей, представлена на рис. 1. Частицы трития вносились в систему путем замещения одного или двух ионов лития. Моделирование проводилось с применением программного пакета SIESTA [11], основанного на методе использующем атомноцентрированный базисный набор. В пределах радиуса удержания строго ограниченные атомные базисные орбитали представлялись произведениями, полученными умножением числовой радиальной функции на сферическую гармонику. В работе использованы двухэкспоненциальные базисные наборы с учетом поляризации. Используемая схема расчета адаптирует стандартный метод “расщепленной валентности” к устанавливаемым числовым орбиталям, т.е. базисные орбитали могут отражаться линейными комбинациями гауссиан. Задействована версия программы SIESTA-4.0-500. Первопринципное (*ab initio*) молекулярно-динамическое моделирование выполнялось с использованием обобщенного градиентного приближения в форме PBE [12]. Моделирование проводилось с использованием термостата Нозе–Гувера [13] при температурах 873, 973 и 1073 K. Временной шаг был равен 1 фс, а продолжительность расчетов составляла ~1200 временных шагов. Предварительно была выполнена динамическая релаксация системы, которая продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Плотность трехмерной сетки, используемой для расчета электронной плотности, задавалась с помощью энергии отсечки равной 400 Ry.

Для представленных в работе систем были рассчитаны следующие характеристики:

1. Средняя энергия связей в расплаве:

$$E_b = -\frac{E_{\text{tot}} - \sum E_i N_i}{N},$$

где $E_{\text{tot}}$ – полная энергия системы, $E_i$ и $N_i$ – энергия и количество $i$-частиц в расплаве соответственно (где $i$ = T, Li, F, Be), а $N = \Sigma N_i$ – количество частиц в расплаве.

2. Энергия связей между обнаруженными соединениями трития с остальным расплавом:

$$E_{\mathrm{b}}^{\mathrm{TF}_x} = -(E_{\mathrm{tot}} - E_{\mathrm{tot-TF}_x} - E_{\mathrm{TF}_x}),$$

где, $E_{\mathrm{tot-TF}_x}$ – энергия, рассчитанная для расплава без учета соединения трития, а $E_{\mathrm{TF}_x}$ – энергия, рассчитанная для соединения трития без учета расплава.

3. Энергия связи T–F в обнаруженных соединениях трития:

$$E_{\mathrm{b}}^{\mathrm{T-F}} = -(E_{\mathrm{TF}} - E_{1\mathrm{T}} - E_{1\mathrm{F}}),$$

где $E_{\mathrm{TF}}$ – полная энергия, рассчитанная для атомов, составляющих связь T–F, а $E_{1\mathrm{T}}$ и $E_{1\mathrm{F}}$ – энергии, рассчитанные для трития и фтора в газовой фазе.

Коэффициент самодиффузии $D$ атомов определялся из соотношения Эйнштейна, т.е. по наклону зависимости среднего квадрата смещения $\langle \Delta r^2 \rangle$ центра масс однородных атомов от времени

$$D = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty} \langle \Delta r^2 \rangle / t,$$

где расчет $\langle \Delta r^2 \rangle$ выполнялся согласно выражению

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N} \left[ r_i(t_0 + dt) - r_i(t_0) \right]^2 \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{Nn_t}\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{n_t} \left[ r_i(t_j + dt) - r_i(t_j) \right]^2,$$

где $N$ – количество атомов определенного сорта, $n_t$ – количество интервалов для определения $\langle \Delta r^2 \rangle$, $t_0$ и $t_j$ – начальные моменты времени, угловые скобки обозначают усреднение по выбранным равноотстоящим моментам времени.

Парциальная функция радиального распределения определяется как

$$g_{\alpha\beta} = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_\alpha},$$

где $dn_{\alpha\beta}(r)$ – число атомов сорта $\beta$ в слое $dr$ на расстоянии $r$ от атома сорта $\alpha$, парциальная плотность компонента $\alpha$: $\rho_\alpha = V/N_\alpha = V/(Nx_\alpha)$, $x_\alpha$ представляет концентрацию компонента $\alpha$.

Первое координационное число определяется как [14]

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho x_\beta \int_0^{r_{\min}} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr,$$

где $\rho$ – числовая плотность, $x_\beta$ – концентрация $(N_\beta/N)$ компонента $\beta$, $r_{\min}$ – первый минимум функции $g_{\alpha\beta}(r)$.

Детальная структура окружения трития фтором изучалась методом статистической геометрии, основанном на построении полиэдров Вороного (МВ) [15, 16]. Соседи в виде атомов фтора определяются через грани многогранника, в центре которого находится атом трития. Структурный анализ, основанный на построении МВ дает более полную трехмерную информацию о структуре, чем одномерная функция радиального распределения. Традиционно используемыми топологическими характеристиками служат распределение МВ по числу граней и распределение граней по числу сторон. Первое из них устанавливает вероятность нахождения заданного количества ближайших геометрических соседей вокруг выбранных атомов. В то время как второе указывает вероятность нахождения $m$-членных структурных колец при наблюдении из центра МВ в направлениях местонахождения ближайших геометрических соседей. Важной метрической характеристикой является угловое распределение ближайших геометрических соседей. При его построении рассматриваются углы $\theta$, заключенные между парами отрезков, соединяющих центр МВ с геометрическими соседями, т.е. вершина угла $\theta$ совпадает с центром МВ, а стороны перпендикулярны соответствующим граням. МВ строились для конфигураций, полученных на каждом временном шаге.

Все представленные здесь вычисления были выполнены на гибридном компьютере кластерного типа URAN в Институте математики и механики Уральского отделения Российской академии. В систематически продлеваемых расчетах использовалось разное (от 1 до 5) число процессоров. По отношению к задействованию одного процессора оценочное время выполнения расчета для каждой исследуемой системы составляло приблизительно 500 часов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения средних энергий связей и средние заряды Малликена атомов, рассчитанные в расплаве $LiF–BeF_2$ в зависимости от температуры и состава расплава. Значения энергий связей в системе “чистый FLiBe” (Pure) постоянны в диапазоне температур от 873 до 1073 K. Замещение одного иона лития на тритий приводит к уменьшению энергии связи от 4.4 до 5.9% в зависимости от температуры рассматриваемой системы. Как видно из табл. 1, для систем, содержащих тритий, с ростом температуры происходит увеличение энергии связи. После передачи зарядов в рассматриваемом солевом расплаве устанавливается состояние с наиболее значительными положительными зарядами у Be. Следующие по величине положительные заряды имеет тритий, а самые низкие заряды присущи

**Таблица 1.** Средние энергии связи между атомами в системе и средние заряды* Малликена атомов на последнем шаге моделирования в зависимости от температуры расплава и количества трития в системе

| Система | $T$, K | $E_b$, эВ | $Q_{Be}$, а.е. | $Q_{Li}$, а.е. | $Q_F$, а.е. | $Q_T$, а.е. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Чистый FLiBe | 873 | 4.230 | 1.087 | 0.270 | –0.407 | – |
| | 973 | 4.229 | 1.083 | 0.269 | –0.405 | – |
| | 1073 | 4.229 | 1.095 | 0.266 | –0.407 | – |
| 1T | 873 | 4.419 | 1.084 | 0.205 | –0.415 | 0.662 |
| | 973 | 4.441 | 1.086 | 0.270 | –0.417 | 0.601 |
| | 1073 | 4.479 | 1.100 | 0.268 | –0.422 | 0.675 |
| 2T | 873 | 4.600 | 1.071 | 0.270 | –0.425 | 0.634 |
| | 973 | 4.629 | 1.066 | 0.258 | –0.421 | 0.652 |
| | 1073 | 4.655 | 1.104 | 0.259 | –0.429 | 0.641 |

* Атомной единицей (а.е.) заряда служит единица элементарного заряда.

литию. Отрицательные заряды у F незначительно (максимум на 5%) увеличиваются при добавлении трития к расплаву FLiBe.

На рис. 2 представлены геометрические структуры системы “чистый FLiBe” полученные для температуры 973 K. Во всех рассмотренных беспримесных системах первая координационная сфера бериллия включает в себя четыре атома фтора, образующих треугольную пирамиду (тетраэдр), центром которой является атом бериллия. Координация бериллия в солевом расплаве FLiBe, содержащем тритий, исследовалась в работе [7]. Была показана возможность объединения двух несимметричных тетраэдров, в центре каждого из которых находится атом бериллия, с

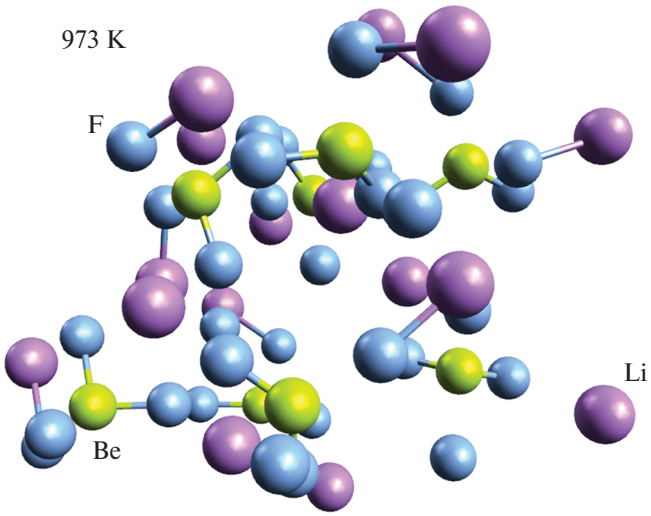


**Рис. 2.** Геометрическая структура, полученная для системы “чистый FLiBe” при температуре 973 K.

формированием общей вершины. В итоге на каждый атом Be приходилось 3.5 атома F.

Первое координационное число, определенное через парциальную функцию радиального распределения $g_{Li-F}(r)$ изменяется от 4.4 до 4.3 при увеличении температуры солевого расплава ($LiF–BeF_2–T$) с 773 до 1073 K [7]. Мы установили, что в ближнее окружение лития должно попадать от 3 до 6 атомов F с длинами связей от 1.61 до 2.80 Å и средней длиной 2.06 Å. Возможные конфигурации ближнего окружения лития и бериллия представлены на рис. 3. Замена иона лития ионом трития не ведет к изменению геометрических структур, сформированных литием. Однако, полученная в ходе расчетов первая координационная сфера бериллия при внесении в систему трития может сократиться с четырех до трех атомов фтора. Ион $[BeF_3]^-$ образуется вследствие возникновения в расплаве соединения TF, что вызывает выход иона фтора из первой координационной сферы $[BeF_4]^{2-}$. При данном переходе средние длины связей T–F меняются с 1.63 для $[BeF_4]^{2-}$ до 1.56 Å в комплексе $[BeF_3]^-$.

На рис. 4 представлены примеры зависимостей длин связей T–F от времени при температуре 973 K. Верхняя зависимость отражает изменение во времени длины связи атома трития с постоянно находящимся вблизи него атомом фтора. Две нижние зависимости показывают замену одного соседствующего атома фтора на другой. В этом случае один из них удаляется от атома трития перед моментом времени 600 фс, а другой, напротив, начиная с этого момента времени, приближается к нему. Амплитуды колебаний длины связи для постоянного соседа оказываются значительно меньше, чем для покидающего и вновь приобретенного соседа.

Было получено следующее количество временных зависимостей длин связи T–F: 3 – для систем, содержащих один атом трития и 6 – для систем, содержащих 2 атома трития. Во всех случаях поведение длин связей во времени оказывается различным. Однако исходя из полученных данных можно выделить три средних длины связей 1.05, 1.2 и 1.5 Å. Этим характеристикам соответствуют следующие диапазоны колебаний длин связей: от 0.86 до 1.15 Å, от 1 до 1.3 Å и от 1.3 до 1.7 Å. Основываясь на полученных данных, сделаны предположения о существовании соединений $[TF_2]^-$ и TF, представленных на рис. 5. Соединение TF имеет длину связи T–F ~1 Å, а соединения $[TF_2]^-$ могут быть двух видов: с равными длинами связей T–F (~1.2 Å) и с различными длинами связей T–F (~1 Å и ~1.5 Å). В соединении $[TF_2]^-$ с одинаковыми длинами связи энергия каждой связи составляет ~3.65 эВ. При переходе к соединению $[TF_2]^-$ с различными длинами

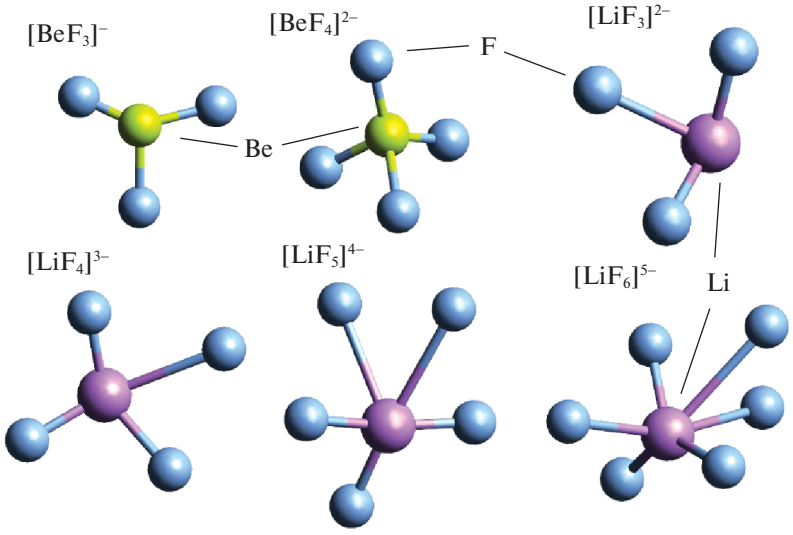


**Рис. 3.** Геометрические структуры первых координационных сфер бериллия и лития.

связи происходит изменение в энергии данных связей, так более длинная связь обладает энергией ~2.18 эВ, а короткая ~5.24 эВ. При этом возможен дальнейший переход от соединения $[TF_2]^-$ с различными длинами связей к соединению TF. Когда около атома трития удерживается один атом фтора, образуется устойчивое соединение TF с энергией связи ~5.37 эВ. Вместе с тем, соединение TF имеет отрицательную энергию связи (–318.9 эВ) с расплавом, что указывает на выделение TF в виде газа.

Средние квадраты смещений атомов трития и фтора, полученные при температурах 873 и 1073 K, показаны на рис. 6. Как видно из рисунка, для атомов F зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ близка к линейной при всех исследуемых температурах (зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ при $T = 973$ K на рисунке не показана). В то же время, возрастающую во времени зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle(t)$ для атомов трития нужно аппроксимировать линейной зависимостью, чтобы определить соответствующий коэффициент самодиффузии. В работах [17, 18] было показано, что локализированный заряд замедляет динамику ионов в ионных жидкостях и солевых расплавах. Другими словами, величина заряда иона оказывает существенно более сильное влияние на коэффициент самодиффузии ионов, чем их масса. Рассчитанные коэффициенты самодиффузии атомов T и F для системы FLiBe + 2T представлены в табл. 2. Видно, что коэффициенты самодиффузии атомов T и F увеличиваются с ростом температуры. При этом рост $D$ для более легких атомов T происходит значительно быстрее. При этом подвижность ионов в первую очередь определяется их индуцированным зарядом [19], который у трития выше, чем у фтора.

В работе [19] был измерен коэффициент диффузии трития в солевом расплаве FLiBe в температурном диапазоне 773–973 K. В процессе эксперимента тритий пребывал как в молекулярной форме $T_2$, так и в атомарной форме. Кроме того, он мог связываться с ионами $T^+$ и $BeF_4^-$, либо формировать соединение HT, либо какое-либо другое соединение Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии была представлена выражением:

$$D\left[\frac{м^2}{с}\right] = 9.3\times10^{-7}\exp\left(-\frac{42154}{RT}\right),$$

где $R = 8.31$ Дж/моль K – молярная газовая постоянная.

Экспериментальные значения эффективного коэффициента диффузии трития из работы [20] также приведены в табл. 2. В отличие от экспериментальных эффективных значений $D$, когда три-

**Таблица 2.** Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты самодиффузии (в единицах $10^{-5}$ см$^2$/с) атомов T и F, а также $T_2$ и TF в расплаве FLiBe

| Атом | 873 K | 973 K | 1073 K |
|---|---|---|---|
| T | 1.95 | 7.60 | 10.5 |
| $T_2$ [15] | 2.79 | 5.07 | 8.25* |
| $T_2$ [16] | 1.00 | 6.30 | 11.35 |
| F | 5.8 | 6.4 | 8.8 |
| TF [16] | 0.95 | 3.0 | 6.30 |

* Экстраполированное значение, полученное из зависимости $D(T)$ при более низких температурах.

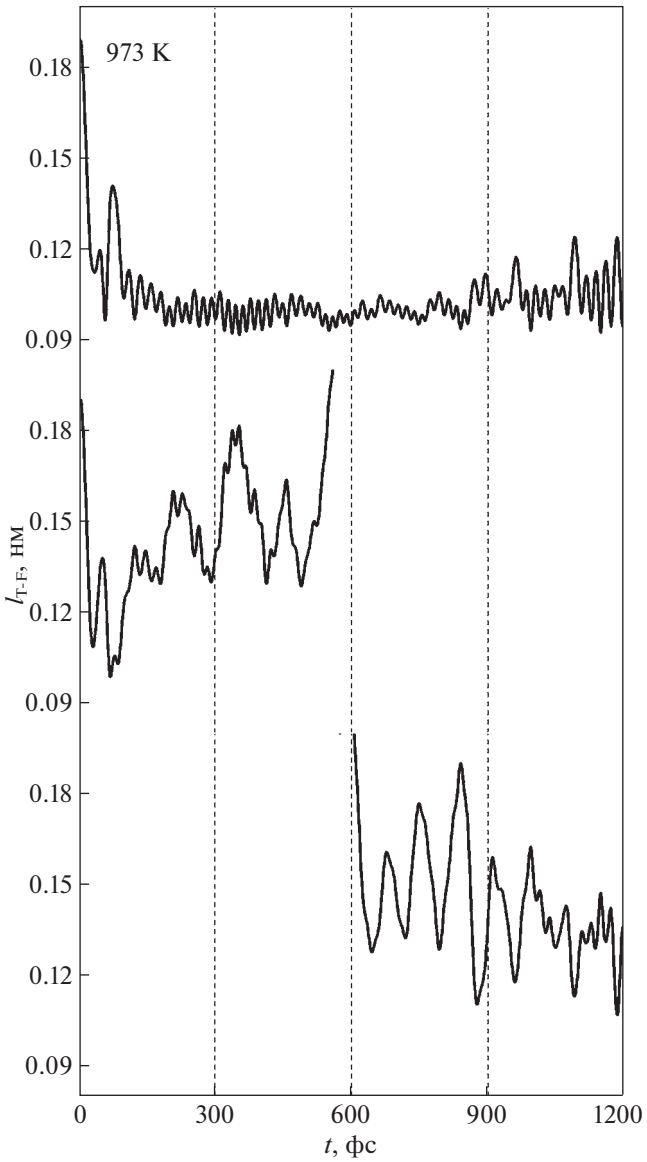


**Рис. 4.** Изменение длин связей T–F ($l_{T-F}$) в зависимости от длины расчета при температуре 973 K, показанные на графике зависимости относятся к трем атомам фтора.

тий диффундировал через никелевую пластинку, в компьютерной модели тритий всегда присутствовал в атомарной форме. Поэтому при высоких температурах (973 и 1073 K) расчетные значения выше экспериментальных.

Значения коэффициентов самодиффузии молекул $T_2$ и соединения TF были рассчитаны методом равновесной молекулярной динамики и также представлены в табл. 2 [20]. Рассчитанный коэффициент самодиффузии для $T_2$ оказался в среднем в 2.5 раза больше, чем для TF. Это можно объяснить корреляциями в размещении TF с комплексами фторида бериллия и фтором в моделируемой смеси. Температурная зависимость рассчитанных значений $D$ для $T_2$ и TF представляется выражениями

$$D[10^{-5}\ \text{см}^2/\text{с}] = -44.1694 + 0.0517 \times T\ [\text{K}]$$

и

$$D[10^{-5}\ \text{см}^2/\text{с}] = -16.7199 + 0.0202 \times T\ [\text{K}],$$

соответственно.

Парциальные функции радиального распределения $g(r)_{T-F}$ и $g(r)_{T-FLiBe}$ во многом похожи как для системы “один атом T во FLiBe”, так и для системы “два атома T во FLiBe”. Это связано с тем, что атомы трития оказываются окруженными преимущественно атомами фтора, а остальные атомы находятся от атомов T на значительном расстоянии и в основном оказывают влияние на формирование второй координационной сферы. Первое координационное число $n_{T-F}$ для систем, содержащих тритий, незначительно уменьшалось с ростом температуры и составляло от 2.13 до 1.86. Функция $g(r)_{T-F}$, полученная для системы 2T + + FLiBe при температурах 873 и 1073 K показана на рис. 7. Особенностью этих функций является то, что высота первого пика возрастает с ростом температуры, а его местоположение незначительно (на 0.005 нм) смещается в сторону меньших расстояний. Не типичное поведение первого пика функции $g(r)_{T-F}$ связано с усилением химического связывания атомов T и F с ростом температуры. Другими словами, температура здесь является основным параметром, определяющим разность химических потенциалов ($\Delta\mu$) между продуктами и реагентами, которая выступает в качестве движущей силы реакции между T- и F-атомами. Эта связь часто представляется в лите-

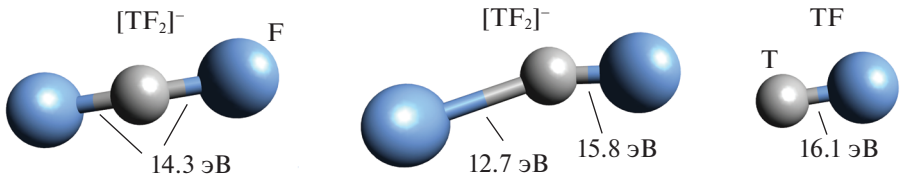


**Рис. 5.** Форма полученных соединений трития в системе.

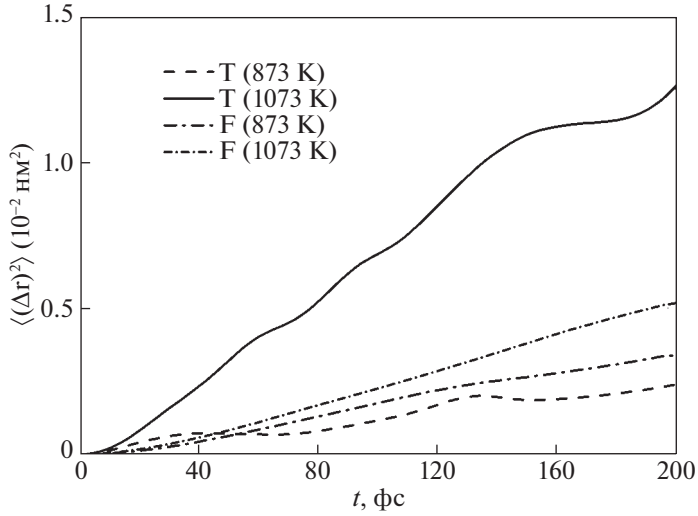


**Рис. 6.** Средний квадрат смещения атомов в системе FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K.

ратуре как связь между термодинамикой и кинетикой и выражается уравнением Михаэлиса–Ментен [21]:

$$\Delta\mu = -RT\ln(J^+/J^-),$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – абсолютная температура, $J^+$, $J^-$ – потоки (скорости) реакций, протекающих в прямом и обратном направлении, так что фактическая скорость реакции определяется как $J = J^+ + J^-$.

Ближний порядок в солевом расплаве, отражаемый многогранниками Вороного, распространяется на расстояния, превышающие внешний радиус первой координационной сферы [22]. Другими словами, грани МВ образуются от сосе-дей, формирующих не только первую, но частично и вторую координационную сферу. В данном случае представляет интерес исследовать размещение атомов F вокруг атомов трития. На рис. 8 представлено распределение гибридных МВ по числу граней для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K. Гибридные МВ строились вокруг атомов T, а окружением, дающим грани МВ служили атомы F. Как видно из рисунка максимум $n$-распределения, полученного при 873 K, приходится на $n = 8$, в то время как при 1073 K местоположение максимума соответствует значению $n = 9$. Таким образом, создание более благоприятных условий для диффузии, т.е. увеличение температуры и уменьшение плотности расплава,

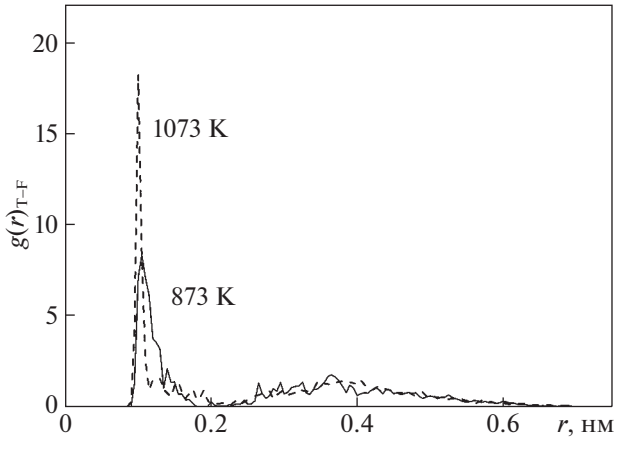


**Рис. 7.** Парциальная функция радиального распределения $g(r)_{T-F}$ для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K.

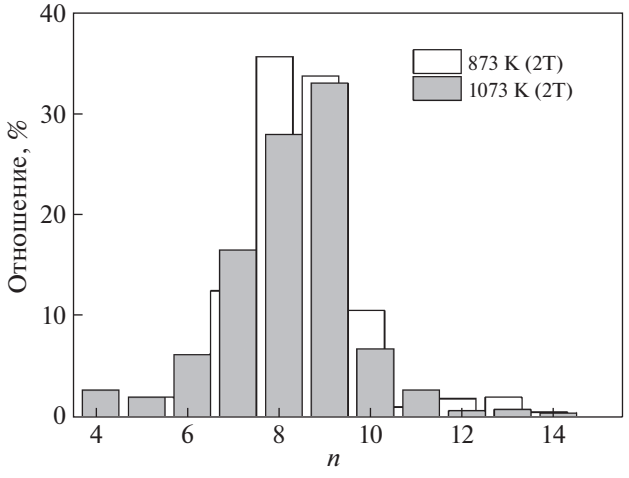


**Рис. 8.** Распределение многогранников Вороного по числу граней в случае построения МВ для атомов трития, окруженных только атомами фтора, при температурах 873 и 1073 K.

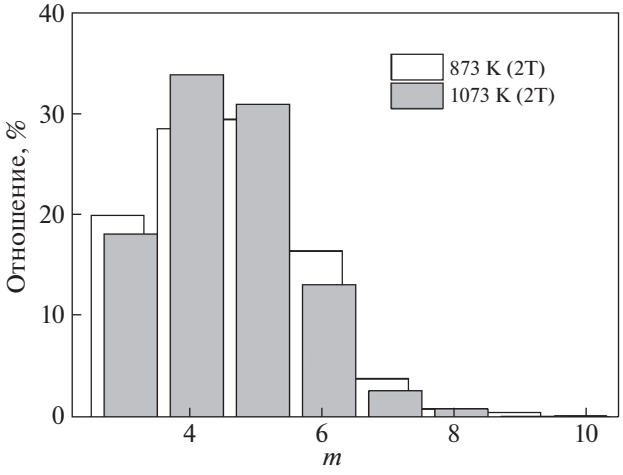


**Рис. 9.** Распределение граней многогранников Вороного по числу сторон в случае построения МВ для атомов трития, окруженных только атомами фтора, при температурах 873 и 1073 K.

увеличило вероятность более значительного окружения атомов трития атомами фтора.

С ростом температуры распределение атомов F вокруг атомов T становится все более упорядоченным и предсказуемым. В частности, в распределении МВ граней по числу сторон совместная доля наиболее вероятных четырех- и пятисторонних граней увеличилась с 58.1 до 65.0% при увеличении температуры системы от 873 K до 1073 K (рис. 9). Кроме того, при 1073 K доля четырехугольных граней (34%) превысила долю пятиугольных граней (31%). Другими словами, присущая кристаллу вращательная симметрия четвертого порядка стала преобладать над симметрией пятого порядка, свойственной для неупорядоченных систем. В то же время, доля граней с числом сторон $m \geq 6$ при увеличении температуры от 873 K до 1073 K сократилась на 5%.

Распределение углов θ, образованных парами F геометрических соседей с атомом трития, находящимся в вершине этого угла, показано на рис. 10. Представленные на рисунке θ-распределения получены для системы FLiBe + 2T при температурах 873 и 1073 K. Максимумы θ-распределений приходятся на углы θ, равные 60° (873 K) и 70° (1073 K). Именно под такими углами чаще всего можно наблюдать расположения пар атомов фтора из центра атома трития. Расширение наиболее вероятного угла θ коррелирует с увеличением числа ближайших геометрических соседей из атомов фтора, окружающих атом трития. Куполообразная форма обоих распределений, хотя и с изрезанным внешним контуром, указывает на преимущественную нерегулярность размещения атомов F вокруг атома трития [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено моделирование расплавленной соли $LiF–BeF_2$ при соотношении составляющих ее компонентов 66 : 34% и наличии включений трития в температурном диапазоне $873 \leq T \leq 1073$ K. Показано, что пока не установились прочные связи между тритием и фтором, т.е. атом T диффундирует отдельно от атомов F, коэффициент самодиффузии трития

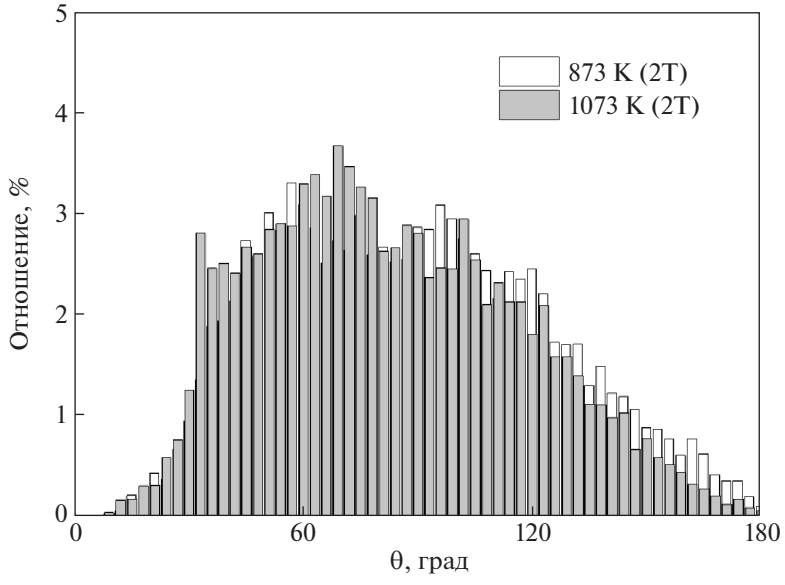


**Рис. 10.** Угловое распределение ближайших геометрических соседей из атомов фтора, окружающих атомы трития при температурах 873 и 1073 K.

растет с температурой быстрее, чем коэффициент $D$ для фтора. Рост температуры способствует сближению атомов T и F и формированию более стабильного ближнего упорядочения атомов F вокруг атома T. Исследована передача заряда между атомами в системе. Замещение лития тритием в системе ведет к увеличению средней энергии всех связей и может повлечь за собой переход от ионного комплекса $[BeF_4]^{2-}$ к комплексу $[BeF_3]^-$. Установлены три возможных состояния трития в рассматриваемой системе: TF и два соединения $[TF_2]^-$ и возможность перехода между этими состояниями.

Понимание механизмов взаимодействия трития с расплавом FLiBe важно для разработки технологии снижения образования соединений трития в работающем ЖСР, а также создания условий для безопасного высвобождения накопленного трития.

Работа выполнена по теме гос. задания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yu S.H., Liu Y.F., Yang P. et al.* // NUCL. SCI. TECH. 2021. V. 32. № 9. https://doi.org/10.1007/s41365-020-00844-0
2. *Nasser S.A., Shayan M.E., Ghasemzadeh F. et al.* Nuclear Power Plants – The Processes from the Cradle to the Grave, 2021, 166 c. https://doi.org/10.5772/intechopen.90939
3. *Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al.* // Fussion Sci. Technol. 2017. V. 68. P. 669–673. https://doi.org/10.13182/FST14-975
4. *Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 341. P. 117215. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117215
5. *Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Kataev A.A. et al.* // RUSS J NON-FERR MET+. 2022. V. 63. P. 272–283. https://doi.org/10.3103/S1067821222030117
6. *Dolan K., Zheng G., Sun K. et al.* // Prog. Nucl. Energy. 2021. V. 131. P. 103576. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103576
7. *Wang H., Yue B., Yan L. et al.* // J. Mol. Liquids 2022. V. 345. № 117027. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117027
8. *Stempien J.D., Ballinger R.G., Forsberg C.W.* // Nucl. Eng. Design 2016. V. 310. P. 258–272. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.10.051
9. *Qin H., Wang C., Zhang D. et al.* // Prog. Nucl. Energy 2019. V. 117. № 103064. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103064
10. *Cantor S., Ward W.T., Moynihan C.T.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2874.
11. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302
12. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
13. *Nose S.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 511.
14. *Karki B.B., Bhattari D., Stixrude L.* // Phys. Rev. 2006. V. 73. № 174208.
15. *Галашев А.Е.* // ЖФХ 2022. Т. 96. № 12. С. 1815. [Galashev A.E. Rus. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. P. 2748.]
16. *Galashev A.Y., Zaikov Yu.P.* // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49. P. 1027–1034.
17. *Philippi F., Welton T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 6993–7021. https://doi.org/10.1039/D1CP00216C
18. *Galashev A.Y.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 1085. https://doi.org/10.3390/app13021085
19. *Calderoni P., Sharpe P., Hara M. et al.* // Fusion Eng. Design 2008. V. 83. P. 1331–1334. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.016
20. *Lam S.T., Li Q.-J., Mailoa J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 1784–1794. https://doi.org/10.1039/D0TA10576G
21. *Pekar M.* // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 884–885. https://doi.org/10.1002/cphc.201402778
22. *Galashev A.Y.* // Nucl. Eng. Technol. 2023. https://doi.org/10.1016/j.net.2022.12.029