ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ/CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.42

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

Научная статья

Костарев Г.К.[1,]*, Некрасов К.А.[2], Пицхелаури С.С.[3]
[1] ORCID : 0000-0002-1977-1222;
[2] ORCID : 0000-0002-1863-2597;
[3] ORCID : 0000-0003-2192-1880;
[1, 2, 3] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (g.k.kostarev[at]urfu.ru)

Аннотация

Проведено молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации наноразмерных расплавленных капель PuO_2, изолированных в вакууме. Показано, что процесс кристаллизации начинался с поверхности. Возникнув, кристаллическая фаза распространялась в объем за времена порядка 0.2 нс. При заданной температуре увеличение размера модельной системы приводило к уменьшению среднего времени от начала вычислительного эксперимента до начала кристаллизации. Время до начала кристаллизации представляло собой случайную величину, а кристаллизацию можно было рассматривать как термически активируемый процесс. Теоретические оценки низкотемпературной границы существования метастабильных жидких капель PuO_2 получены с использованием модели поверхностного расплава.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диоксид плутония, кристаллизация, нанокристаллы.

COMPUTER SIMULATION OF PLUTONIUM DIOXIDE CRYSTALLISATION FROM FUSION

Research article

Kostarev G.K.[1,]*, Nekrasov K.A.[2], Pitskhelaury S.S.[3]
[1] ORCID : 0000-0002-1977-1222;
[2] ORCID : 0000-0002-1863-2597;
[3] ORCID : 0000-0003-2192-1880;
[1, 2, 3] Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (g.k.kostarev[at]urfu.ru)

Abstract

Molecular dynamics simulation of the crystallisation of nanoscale molten PuO_2 droplets isolated in a vacuum was performed. It was shown that the crystallisation process began at the surface. Once formed, the crystalline phase spread into the volume in a time of about 0.2 ns. At a given temperature, an increase in the size of the model system led to a decrease in the average time from the start of the computational experiment to the onset of crystallisation. The time to the onset of crystallisation was a random variable, and crystallisation could be regarded as a thermally activated process. Theoretical estimates of the low-temperature limit of the existence of metastable PuO_2 liquid droplets were obtained using a surface liquid model.

Keywords: molecular dynamics, plutonium dioxide, crystallisation, nanocrystals.

Введение

Известно, что температуры плавления и кристаллизации наночастиц могут быть снижены на сотни градусов по сравнению с макроскопическими системами. Этот эффект был экспериментально зафиксирован, в том числе для кристаллов диоксида урана, используемых в качестве оксидного ядерного топлива [1]. Локальное плавление и рекристаллизация решетки ядерного топлива могут происходить в окрестности термических всплесков (thermal spikes), создаваемых быстрыми частицами. Эти процессы могут влиять на формирование структуры глубокого выгорания, при образовании которой средний размер зерна понижается до значений 100 – 300 нм [2].

Существуют работы, в которых методом молекулярной динамики успешно моделировали понижение температуры плавления нанокристаллов UO_2 [3], [4]. Представляет интерес вычислительное моделирование обратного процесса — кристаллизации расплавленных наноразмерных капель, поскольку механизм кристаллизации может не совпадать с плавлением, обращенным во времени. В работе [5] исследовали кристаллизацию расплавленных капель PuO_2, содержавших от 105 до 174 частиц. Температура кристаллизации составила 1700 K, что на 1300 K ниже экспериментальной оценки температуры плавления макроскопического PuO_2. Однако при рассмотрении столь малых систем не было возможности разделить процессы, связанные с поверхностью и с объёмом. В настоящей работе размер модельных систем увеличен до 27600 частиц.

Методика молекулярно-динамического моделирования

Модельными системами в настоящей работе были наноразмерные сферические капли расплавленного PuO_2, изолированные в вакууме. Капли состояли из 5460, 15960 и 27600 частиц. Взаимодействия ионов плутония и кислорода описывали парными потенциалами MOX-07, предложенными в работе [6]. Ранее эти потенциалы позволили получить хорошие результаты при моделировании дефектообразования, диффузии собственных ионов, распространения трещин [3], [7], [8]. Уравнения движения интегрировали методом «с перешагиванием» и шагом Dt = 3×10^{-15} с. Для стабилизации температуры использовали термостат Берендсена [9]. Высокую производительность моделирования обеспечивали распараллеливанием вычислений на графических процессорах архитектуры CUDA, с применением оригинального программного комплекса.

Равновесное начальное состояние модельных систем получили молекулярно-динамическим моделированием при температуре 3400 K. Эта температура превышала как температуру плавления модельных нанокристаллов того же размера, так и экспериментальную оценку температуры плавления макроскопического PuO_2 (3020 K [10]). Модельная продолжительность вычислительных экспериментов достигала 1 микросекунды. Кристаллизация сопровождалась резким изменением удельного объема и энергии на молекулу PuO_2, как показано на Рисунке 1.

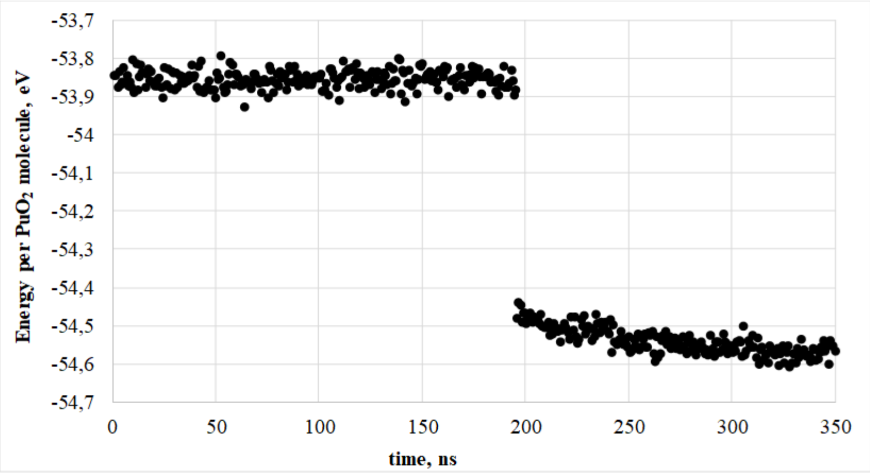


Рисунок 1 - Удельное изменение энергии при кристаллизации, T = 2525 K, 15960 частиц

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.42.1

Обсуждение результатов

Как видно из Рисунка 1, кристаллизация при моделировании была термически активируемым процессом. Время существования расплавленной капли до кристаллизации при одной и той же температуре могло различаться на порядок величины. Время кристаллизации в настоящей работе рассматривали как случайную величину с плотностью распределения

$$f(\tau) = \upsilon \cdot \exp\{-\upsilon \cdot \tau\} \tag{1}$$

Здесь n — частота событий кристаллизации, зависящая от температуры и высоты потенциального барьера $E(T)$. Среднее значение времени начала кристаллизации при такой плотности распределения даётся формулой (2):

$$\langle\tau\rangle = \frac{1}{\upsilon} = \frac{1}{\upsilon_0} = \exp\{E(T)/kT\} \tag{2}$$

Рисунком 2 проиллюстрирована начальная стадия процесса кристаллизации расплавленной «капли». Упорядоченные кристаллические плоскости формировались на поверхности «капли», после чего периодическая структура постепенно занимала всю систему, распространяясь с одной стороны (сверху вниз на Рисунке 2). Кристаллическая фаза распространялась в объем за время порядка 0.2 нс.

На Рисунке 3 приведены графики зависимости среднего времени кристаллизации модельных систем от температуры для различных размеров (5460, 15960 и 27600 частиц). Видно, что среднее время от старта вычислительного эксперимента до начала кристаллизации при равных температурах и меньших систем выше, чем у расплавленных капель большего размера. Объяснить указанный эффект можно тем, что вероятность образования зародыша кристаллической фазы на единице поверхности независима от размеров системы. Тогда чем больше площадь поверхности «капли», тем выше вероятность образования кристаллической фазы в единицу времени.

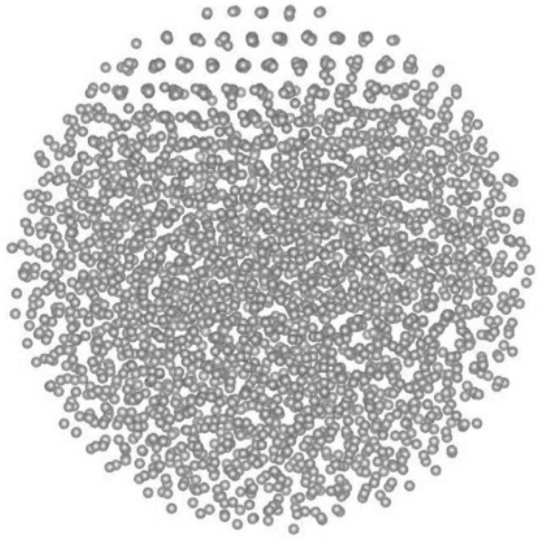


Рисунок 2 - Начало процесса кристаллизации: 27600 частиц, T = 2525 K

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.42.2

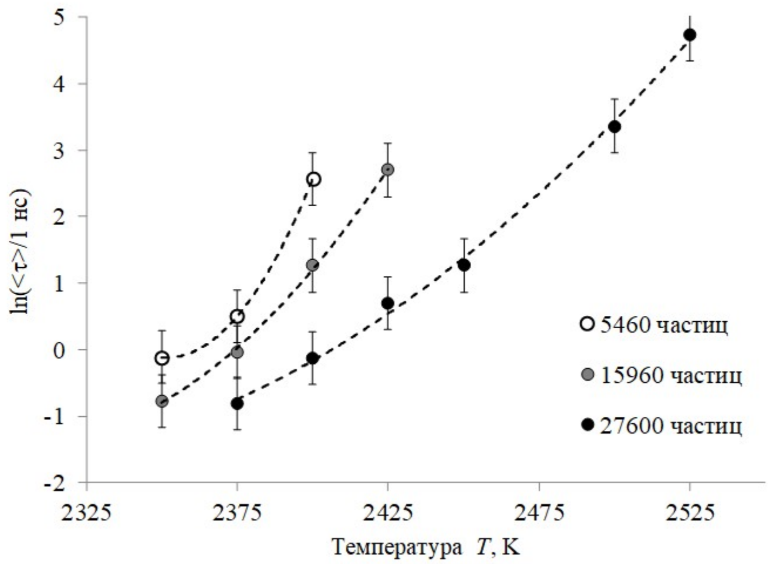


Рисунок 3 - Среднее время кристаллизации модельных систем

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.42.3

Теоретическое описание процессов плавления и кристаллизации PuO_2 в настоящей работе было проведено с использованием модели нуклеации и роста жидкой оболочки (the Liquid Skin Nucleation and Growth Model, LNG), предложенной Р.Р. Ванфлитом и Дж.М. Мочелем (R.R. Vanfleet, J.M. Mochel) в 1995 году [11]. Согласно этой модели, изменение свободной энергии Гиббса, вызванное образованием поверхностного расплава, даётся формулой

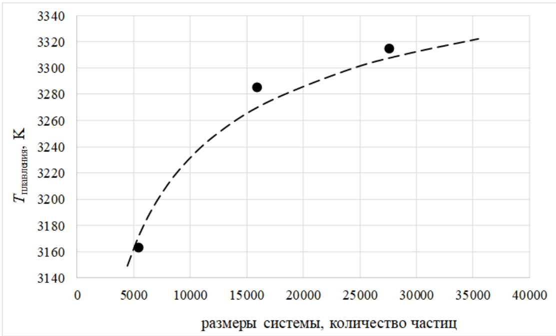
$$\Delta G = L \cdot N_L \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{mb}}\right) + \gamma_{SL} A_C + \gamma_{LM} A_L - \gamma_{SM} A_S \quad (3)$$

где L — скрытая теплота плавления, приходящаяся на одну молекулу; N_L — количество молекул в расплавленном слое; A_C, A_L, A_S — площади поверхности кристаллического ядра, расплавленного слоя и твердого кристалла ($N_L = 0$), соответственно; γ_{SL}, γ_{LM}, γ_{SM} — удельные энергии Гельмгольца на границах между твердым (S), жидким (L) слоями и матрицей среды M (внешней средой в настоящей работе был вакуум); T — температура термостата, T_{mb} — температура плавления кристалла бесконечных размеров.

В рамках модели LNG поверхностные энергии γ_{SL} и γ_{LM} учитывают влияние частичного упорядочения расплавленного слоя под воздействием границ. Глубина проникновения эффекта упорядочивания в жидкость определяется параметром ξ_L, который в настоящей работе был принят равным постоянной решетки модельных кристаллитов PuO_2 вблизи точки плавления: $\xi_L = 0.556$ нм.

$$\Delta G = L \cdot n_L \cdot V_L \cdot \left(1 - \frac{T}{T_\infty}\right) + \alpha \Delta\gamma \cdot \left(A_L - \frac{1}{2\pi\xi_L^2} \int_{(V_L)} \int_{(A_L)} \frac{\exp\{-r/\xi_L\}}{r} dA_L dV_L\right) +$$
$$+ (1-\alpha)\Delta\gamma \cdot \left(A_C - \frac{1}{2\pi\xi_L^2} \int_{(V_L)} \int_{(A_C)} \frac{\exp\{-r/\xi_L\}}{r} dA_C dV_L\right) + \gamma_{SL} A_C + \gamma_{LM} A_L - \gamma_{SM} A_S \quad (4)$$

Здесь $\Delta\gamma = \gamma_{SM} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LM})$; n_L и V_L — молекулярная плотность и объем жидкого слоя. Параметром α Î [0,1] определяется вклад внешней и внутренней поверхностей расплавленного слоя в его свободную энергию.



L, кДж/моль	73.8
α	0.3
ξ_L, Å	5.56
γ_{SM}, Дж/м^2	1.27
γ_{LM}, Дж/м^2	0.872
γ_{SL}, Дж/м^2	0.336

Рисунок 4 - Температуры плавления, прогнозируемые с использованием модели LNG

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.42.4

Заключение

Моделирование показало, что кристаллизация наноразмерных капель PuO_2 начиналась с поверхности. При заданной температуре увеличение размера модельной системы приводило к уменьшению среднего времени от начала вычислительного эксперимента до начала кристаллизации. Кристаллизацию можно было рассматривать как термически активируемый процесс. Модель нуклеации и роста жидкой оболочки (LNG) позволила получить следующие оценки минимальной температуры существования метастабильного расплава: 2750 К для 27600 частиц, 2620 К для 15960 частиц и 2260 К для 5460 частиц. Первые два значения завышены по сравнению с данными молекулярно-динамического моделирования, проведенного в настоящей работе. Можно предположить, что при низких температурах модельные расплавленные «капли» были неравновесными, однако их кристаллизация всё же не могла происходить без образования зародыша твердой фазы на поверхности расплава.

Можно предположить, что при низких температурах модельные расплавленные «капли» были неравновесными, однако их кристаллизация всё же не могла происходить без образования зародыша твердой фазы на поверхности расплава.

Финансирование

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансирование в рамках базовой части государственного задания, проект No. FEUZ-2023-0013.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The authors would like to thank the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for funding under the basic part of the state assignment, project No. FEUZ-2023-0013.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Cappia F. Laser melting of nano-crystalline uranium dioxide / F. Cappia, R. Jovani-Abril, J. Spino // Progress in Nuclear Energy. — 2014. — 72. — P. 11–16.
2. Rondinella V.V. The high burn-up structure in nuclear fuel / V.V. Rondinella, T. Wiss // Materials Today. — 2010. — 13(12). — P. 24–32.

3. Boyarchenkov A.S. Molecular dynamics simulation of UO_2nanocrystals melting under isolated and periodic boundary conditions / A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2012. — 427(1-3). — P. 311–322.

4. Seitov D.D. A mechanism of cation diffusion in ThO2 nanocrystal bulk. A molecular dynamic simulation / D.D. Seitov, S.S. Pitskhelaury, K.A. Nekrasov. // AIP Conference Proceedings; — 2466. — Melville: AIP Publishing, 2022. — P. 030040.

5. Nekrasov K.A. The equilibrium shapes of plutonium dioxide nanocrystals: A molecular dynamics simulation / K.A. Nekrasov, D.D. Seitov, A.S. Boyarchenkov. // AIP Conference Proceedings; — 2220. — Melville: AIP Publishing, 2020. — P. 130002.

6. Potashnikov S.I. High-precision molecular dynamics simulation of UO_2-PuO_2: Pair potentials comparison in UO_2 / S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — 419. — P. 217–225.

7. Balboa H. Assessment of empirical potential for MOX nuclear fuels and thermomechanical properties / H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2017. — 495. — P. 66–77.

8. Balboa H. Damage characterization of (U,Pu)O2 under irradiation by molecular dynamics simulations / H. Balboa, L. Van Brutzel,, A. Chartier et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2018. — 512. — P. 440–449.

9. Berendsen H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren // Journal of Chemical Physics. — 1984. — 81(8). — P. 3684–3690.

10. De Bruycker F. Reassessing the melting temperature of PuO_2 / F. De Bruycker, K. Boboridis, D. Manara // Materials Today. — 2020. — 13(11). — P. 52–55.

11. Vanfleet R.R. Thermodynamics of melting and freezing in small particles / R.R. Vanfleet, J.M. Mochel // Surface Science. — 1995. — 341. — P. 40–50.