

19,10

## Солитонная микродинамика и теплопроводность нитрида урана при высоких температурах

© О.А. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семёнов

Государственный научный центр РФ — Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: dubov@ippe.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 февраля 2011 г.)

Исследована микродинамика солитонных волн и локализованных мод нелинейных колебаний акустического и оптического типа в нитриде урана. Показано, что с увеличением энергии возбуждения в спектральной щели между зонами оптических и акустических фононов энергии солитонов возрастают, а энергии локальных мод уменьшаются. Наблюдавшиеся ранее экспериментально неидентифицированные квазирезонансные особенности, смещающиеся в щели при изменении температуры, могут представлять собой обнаруженные солитонные волны и локальные моды. Изучена микродинамика теплопроводности нитрида урана со стохастической генерацией солитонных волн и локальных мод при пространственно удаленном поглощении энергии. По градиенту температуры и потоку поглощаемой энергии определен коэффициент теплопроводности, несущественно превышающий экспериментально фиксируемые значения, пониженные вследствие структурных дефектов различного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 09-02-97529).

### 1. Введение

В настоящее время на нейтронном спектрометре ДИН-2 методом неупругого рассеяния нейтронов ведутся экспериментальные исследования перспективного ядерного реакторного топлива на основе керамики нитрида урана UN, предназначенного для работы при высоких температурах. В спектре решеточных колебаний UN в области щели между частотами акустических и оптических однофононных колебаний обнаружено аномально высокое структурированное плато с некоторыми неидентифицированными квазирезонансными особенностями (КРО), смещающимися при повышении температуры [1]. Наряду с возможностью объяснения в дальнейшем появления этих КРО структурными дефектами следует рассмотреть и вероятность их возникновения вследствие нелинейного характера колебаний решетки UN с возрастающей при увеличении температуры амплитудой колебаний атомов.

Теория нелинейных колебаний кристаллических решеток [2–9], нейтронные и оптические эксперименты [10–12] показали, что нелинейность является причиной появления новых типов волн и локальных мод (солитонов, бризеров, бифононов, трифононов, интерфейсных локальных мод [8] и т.д.). Более того, сверхзвуковые солитоны сжатия и дозвуковые солитоны разрежения могут образовывать динамические суперрешетки [9]. Спектральные характеристики этих волн более чувствительны к появлению дефектов [4] в кристаллах с поляритонным расщеплением оптических фононов [13].

Представляется важным исследование роли нелинейных волн в различных кинетических процессах: теплопроводности, поверхностном испарении, самодиффузии,

диффузии примесей, структурных фазовых переходах, образовании гигантских динамических пор, реструктуризации и взрывном разрушении кристаллических материалов [9]. Например, в гидридах переходных металлов спектр неупругого рассеяния нейтронов на водороде, состоящий из последовательно уменьшающихся резонансов (однофононного, двухфононного и т.д.) обрывается на пятом обертоном — энергии  $\sim 750$  meV, определяющей высоту барьера в феноменологическом коэффициенте диффузии водорода [10]. Исследования теплопроводности реакторного топлива до настоящего времени проводились экспериментально с использованием эвристического феноменологического подхода. В [14] указывалось, что при высоких температурах эффективными в переносе энергии могут быть ангармонические составляющие межатомных потенциалов четвертого порядка, поскольку при определяемых ими многофононных процессах нет ограничений на импульсы при umklapp-процессах [15]. В рамках квантовой теории известен формальный подход с использованием формулы Кубо [16] для определения кинетических коэффициентов. При этом необходимо найти решение уравнения Бете–Солпитера с суммированием ряда диаграмм Фейнмана. Фактически суммирование „лестничных“ диаграмм реализовывалось в так называемом  $N$ -фононном подходе в работах [4–6]. С использованием этого подхода в [4–6] были обнаружены трифононы, квартафононы и пентафононы нового типа, первые из которых впоследствии наблюдались экспериментально [11]. Рассмотрение высокоамплитудных солитонных волн как квантовых связанных многофононных комплексов проводилось в [17]. Сравнение влияния на теплопроводность UN электронной подсистемы и фононной подсистемы

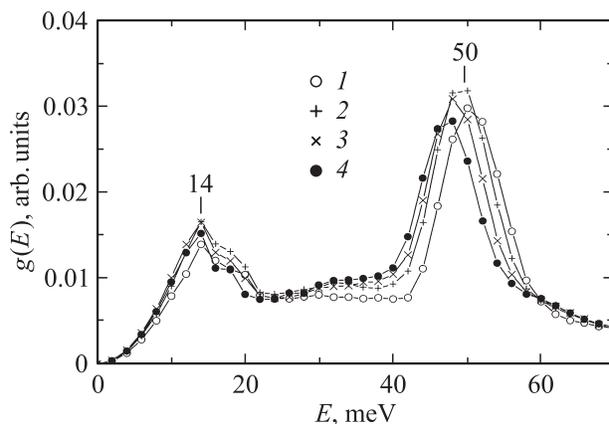
до развития солитонной физики проводилось в [18]. Отметим в связи с исследованием теплопроводности работу [19], в которой изучалась одномерная кристаллическая цепочка связанных ротаторов с модельным потенциалом взаимодействия.

В разделе 2 представлены результаты экспериментального исследования спектральной плотности колебательных состояний в UN, полученной из спектров неупругого рассеяния медленных нейтронов. Затем представлена рассматриваемая далее кристаллическая система UN. Обычно в теории нелинейных колебаний используются потенциалы межатомного взаимодействия с некорректными асимптотиками на бесконечно больших и предельно малых межатомных расстояниях [2]. При расчетах нами использовался потенциал Леннарда–Джонса (ПЛД) с точными асимптотиками при бесконечно больших и предельно малых межатомных расстояниях, что необходимо при высоких температурах. Получены пространственные зависимости и квазидисперсионные зависимости для гармонических неоднородных волн акустического и оптического типов. В разделе 3 с применением метода молекулярной динамики показано, что при использовании в качестве начальных условий этих неоднородных волн происходит генерация проявляющихся в спектральной щели солитонных волн и нелинейных локализованных мод акустического и оптического типа. В разделе 4 исследуется теплопроводность UN. При стохастической генерации локальных возбуждений, моделирующей локальный температурный нагрев, и удаленном поглощении энергии генерируются обнаруженные в разделе 3 солитоны и локализованные моды, определяющие теплопроводность. Найден коэффициент теплопроводности нитрида урана.

## 2. Экспериментальная спектральная плотность, основные динамические уравнения и параметры

На рис. 1 представлены зависимости плотности решеточных колебательных состояний от энергии, полученные после обработки экспериментальных спектров неупругого рассеяния нейтронов на образцах керамики UN [1]. Эксперименты проводились на спектрометре медленных нейтронов ДИН-2ПИ ИБР (Дубна) с использованием высокотемпературного термостата при возрастающих температурах, соответствующих различным кривым на рис. 1: 293 (1), 623 (2), 923 (3) и 1273 К (4).

На рис. 1 видны два больших резонанса, соответствующих акустической фоновой зоне в области 0–20 meV и оптической зоне в области 40–60 meV. В этих спектрах частот максимум акустического резонанса, расщепленного вследствие разделения продольных и поперечных колебаний, наблюдается вблизи 14 meV, а максимум оптического резонанса — вблизи 50 meV. Первый максимум отвечает колебаниям тяжелых атомов урана, второй — колебаниям легких атомов азота. С ростом



**Рис. 1.** Спектральная плотность решеточных колебаний UN, полученная из экспериментальных спектров неупругого рассеяния нейтронов. Пояснение для кривых 1–4 приведено в тексте.

температуры, как видно из рис. 1, наблюдается общее смягчение частотного спектра UN и рост особенности в области 30–40 meV. С учетом почти двадцатикратного различия в массах урана и азота представляется аномально высоким и структурированным плато в щели между акустикой и оптикой. Измерения однофононных дисперсионных кривых [20] не фиксируют перекрытия областей акустических и оптических колебаний в UN. Нами были проведены расчеты спектров фононных гармонических колебаний в 3D-кристалле. Использовалась модель жестких ионов с учетом кулоновского взаимодействия. В результате были определены дисперсионные зависимости акустических и оптических фононов и найдено, в частности, расщепление ветвей продольных и поперечных колебаний в акустической зоне. Эти расчеты также показали, что вследствие чрезвычайно большой разницы масс атомов урана и азота в рамках гармонического приближения зоны оптических и акустических фононов разделены широкой спектральной щелью.

Из рис. 1 видно, что между зонами акустических и оптических колебаний присутствует аномально высокое структурированное плато, на котором выделяются одна или две КРО. Эти КРО при повышении температуры смещаются, и не очевидно, что в ту же сторону, что и два основных резонанса, как это следует из сравнения кривых при 293 и 1273 К. Как показывают приведенные ниже результаты, эти КРО и их температурное поведение могут быть связаны с нелинейными колебаниями различного типа, обсуждаемыми далее.

Используем ПЛД следующего вида:

$$V(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

В (1)  $r$  — межатомное расстояние,  $r_0$  и  $\varepsilon$  — расстояние и энергия (параметры, определяемые электронной структурой взаимодействующих атомов). При форме потенциала (1) равновесное межатомное расстояние меж-

ду двумя взаимодействующими атомами при минимуме ПЛД (1) равно  $r_0$ .

Кристалл UN имеет известную кристаллографическую симметрию  $Fm\bar{3}m$  с гранцентрированной кубической решеткой, аналогичной решетке NaCl. Базис включает два атома U и N, находящихся один от другого, например, в направлении 001 на расстоянии, равном половине постоянной решетки  $a = 4.89 \text{ \AA}$ . Каждый атом имеет на том же удалении шесть ближайших соседей — атомов другой массы. В рамках классической скалярной микротeorии рассмотрим в качестве моделирующей кристаллической системы двухатомный 1D-кристалл, состоящий из чередующихся атомов U и N, в равновесном состоянии удаленных на одинаковое расстояние  $r_0$ , что и наблюдается вдоль направления 001 в 3D-кристалле UN. Эти атомы взаимодействуют при ПЛД (1) между соседними атомами разного сорта в узлах  $n$  и  $n-1$   $V_{n,n-1}$ , где индекс  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots, N_0$ ) непрерывно нумерует все атомы и урана, и азота в 1D-системе. При этом равновесное расстояние между соседними атомами U и N равно  $r_0 = a/2$  с пространственным периодом  $a = 4.89 \text{ \AA}$ , как и в реальном кристалле UN. Можно представлять 3D-кристалл как набор таких параллельных цепочек, расположенных в углах поперечных квадратов с площадью  $(a/2)^2$  и попеременно сдвинутых вдоль оси на  $a/2$ . При генерации теплопереноса в направлении этой оси в 3D-системе типа плоского бесконечного слоя теплоперенос по цепочкам является определяющим, поскольку в ортогональном направлении он отсутствует.

Гамильтониан кристаллической системы с координатами атомов  $X_n$  и импульсами  $P_n$  имеет следующий вид:

$$H = \sum_n (P_n^2/2M_n) + \sum_n V(X_n - X_{n-1}),$$

$$V_{n,n-1} = \varepsilon [(r_0/R_{n,n-1})^{12} - 2(r_0/R_{n,n-1})^6],$$

$$R_{n,n-1} = X_n - X_{n-1}. \quad (2)$$

В (2)  $M_{2m} = M_U$  — масса тяжелых атомов урана, находящихся в четных узлах  $n = 2m$ ,  $n = (0, \pm 2, \pm 4, \dots)$ , и  $M_{2m+1} = M_N$  — масса легких атомов N, находящихся в нечетных узлах  $n = 2m + 1$ ,  $n = (\pm 1, \pm 3, \dots)$ . При этом индекс  $m$  нумерует уже элементарные ячейки двухатомной системы.

При произвольных смещениях динамические уравнения движения атомов имеют вид

$$M_n \frac{d^2 X_n}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial X_n} \sum_n V(X_n - X_{n-1}). \quad (3)$$

Введем безразмерные переменные  $x_n = X_n/a$  для координат, массовые числа  $\tilde{M}_{U,N} = M_{U,N}/m_n$ ,  $\tilde{M}_U = 238$ ,  $\tilde{M}_N = 14$  для масс ( $m_n$  — масса нуклона) и  $\tau = t/\tilde{t}$  с константой  $\tilde{t} = (24\varepsilon m_n^{-1} a^{-2})^{-1/2}$  для времени. В дальнейшем, если специально не указано, расчеты приводятся в системе единиц, где массы представляются

массовыми числами, расстояния выражаются в постоянной решетки  $a$  и время в единицах  $\tilde{t}$ . Нелинейные динамические уравнения (3) для величин  $x_n$  имеют при этом следующий вид:

$$\tilde{M}_n \frac{d^2 x_n}{d\tau^2} = \left[ [2(x_n - x_{n-1})]^{-13} - [2(x_n - x_{n-1})]^{-7} \right] - \left[ [2(x_{n+1} - x_n)]^{-13} - [2(x_{n+1} - x_n)]^{-7} \right]. \quad (4)$$

Стандартная процедура определения однофононного спектра с разложением потенциалов по малым смещениям атомов от равновесных положений дает следующие дисперсионные зависимости для оптических и акустических фононов:

$$\omega_{\text{оп}} = 2\sqrt{3} \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1}) + \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1})^2 - 4\tilde{M}_U^{-1}\tilde{M}_N^{-1} \sin^2\left(\frac{k}{2}\right) \right]^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (5a)$$

$$\omega_{\text{ак}} = 2\sqrt{3} \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1}) - \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1})^2 - 4\tilde{M}_U^{-1}\tilde{M}_N^{-1} \sin^2\left(\frac{k}{2}\right) \right]^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (5b)$$

Из этих выражений видно, что максимальное значение акустической дисперсионной ветви на границе зоны Бриллюэна  $k = \pi$  определяется вследствие существенной разницы масс величиной  $\omega_{\text{ак}}(\pi) \cong 2\sqrt{3}(2/\tilde{M}_U)^{1/2}$ , а оптической ветви — величиной  $\omega_{\text{оп}}(\pi) \cong 2\sqrt{3}(2/\tilde{M}_N)^{1/2}$ . Частота оптической ветви при нулевом волновом векторе равна  $\omega_{\text{оп}}(0) \cong 2\sqrt{3}(2(\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1}))^{1/2}$ . Графически дисперсионная акустическая ветвь и дисперсионная оптическая ветвь имеют стандартный вид и не приводятся. Наилучшее согласование с экспериментальными результатами рис. 1, полученное с помощью введения феноменологической константы затухания и последующего определения соответствующей плотности состояний, показало, что оптимальным является использование величины  $\varepsilon = 0.5 \text{ eV}$  в качестве параметра.

Отметим, что уравнения (4) в гармоническом приближении имеют и решения в виде неоднородных плоских волн с экспоненциальным затуханием в пространстве и времени, соответствующие чисто мнимым значениям волнового вектора и частоты  $k = i\kappa$ ,  $\omega = -i\gamma$ , т.е. волн, имеющих для малых смещений  $\delta x_n$  относительно равновесных позиций пространственно-временную зависимость следующего типа:

$$\delta x_{2m} = A \exp[-(\kappa t + \gamma \tau)],$$

$$\delta x_{2m+1} = B \exp[-(\kappa t + \gamma \tau)]. \quad (6)$$

В данном случае рассматриваются пространственно-временные области не экспоненциального роста, а экспоненциального затухания таких колебаний. В [7]

показано, что для одноатомной системы именно неоднородные волны затухания такого типа являются малоамплитудными крыльями солитонных волн. На этих крыльях амплитуды колебаний предельно малы и следовательно, применимо гармоническое приближение. При этом в гармоническом приближении решениями являются волны с произвольной амплитудой. Варьирование этой амплитуды с использованием неоднородных волн как начальных условий позволило в [7] восстановить профиль солитонов при ПЛД и обнаружить солитоны принципиально нового квазисолитонного типа. В данном случае для двухатомного кристалла константа  $B$  в (6) определяется как функция произвольной для гармонического приближения константы  $A$ . Далее аналогично [7] варьирование этой константы  $A$  в начальных условиях позволило проследить эволюцию микродинамики солитонных волн при увеличении энергии.

Для неоднородных волн (6) справедливо квазидисперсионное уравнение

$$\gamma^4 + 24(\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1})\gamma^2 - 576\tilde{M}_U^{-1}\tilde{M}_N^{-1} \left[ \text{sh}\left(\frac{\kappa}{2}\right) \right]^2 = 0 \quad (7)$$

с решением, полученным как аналог (5b),

$$\gamma = 2\sqrt{3} \left[ -(\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1}) + \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1})^2 + 4\tilde{M}_U^{-1}\tilde{M}_N^{-1} \text{sh}^2\left(\frac{\kappa}{2}\right) \right]^{1/2} \right] \quad (8)$$

Вместе с тем аналога решения (5a) в виде колебаний типа (6) не существует. Однако как решение системы динамических уравнений дополнительно существуют неоднородные волны, отвечающие мнимому значению волнового вектора  $k = ik$  и действительному значению частоты  $\omega$ ,

$$\begin{aligned} \delta x_{2m} &= A \exp[-\kappa t - i\omega\tau], \\ \delta x_{2m+1} &= B \exp[-\kappa t - i\omega\tau]. \end{aligned} \quad (9)$$

Для этих неоднородных волн квазидисперсионная зависимость представляется как аналог (5b)

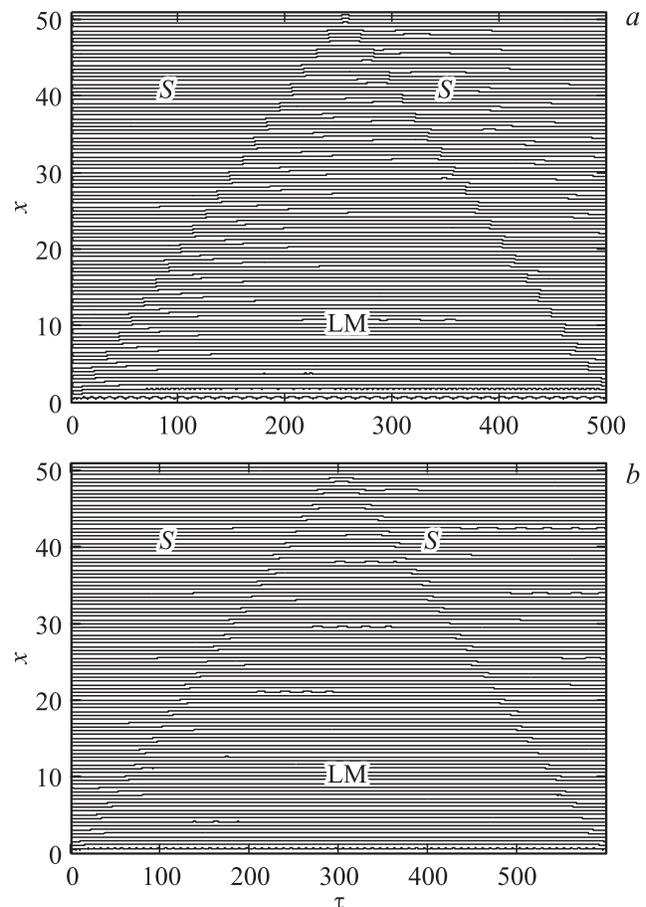
$$\begin{aligned} \omega = \tilde{\omega}_{\text{оп}} &= 2\sqrt{3} \left[ -(\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1}) \right. \\ &\left. + \left[ (\tilde{M}_U^{-1} + \tilde{M}_N^{-1})^2 + 4\tilde{M}_U^{-1}\tilde{M}_N^{-1} \text{sh}^2\left(\frac{\kappa}{2}\right) \right]^{1/2} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Неоднородные волны такого типа с пространственным затуханием и периодической зависимостью от времени реализуются на крыльях так называемых стоячих солитонов — локализованных нелинейных колебаний. Волны такого типа исследовались, в частности, в [8]. Далее использование неоднородных волн в начальных и граничных условиях позволило генерировать бегущие солитоны и локализованные моды, определяющие коэффициент теплопроводности.

### 3. Генерация оптических и акустических солитонов и локальных мод

С использованием приведенных соотношений для неоднородных волн как начальных условий проведены расчеты динамических зависимостей смещений атомов от времени. На рис. 2–8 приведены результаты решения системы динамических уравнений (4) для кристаллической системы с числом подвижных атомов  $N_0 + 1 = 101$  при различных начальных условиях. Отметим, что и в экспериментальных условиях [1], и в реакторах топливный нитрид урана находится в прочных металлических оболочках. При учете этого обстоятельства, а также с целью исключения процессов испарения концевых атомов и фрагментации полагалось, что кристаллическая система включает  $N_0 + 3$  атома. При этом концевые атомы  $U$  неподвижны, и взаимодействие с ними подвижных атомов учитывается.

На рис. 2, а представлены зависимости смещений всех подвижных атомов от времени при начальных смещениях и скоростях атомов, определяемых соотношения-



**Рис. 2.** Зависимости смещений атомов UN от времени, демонстрирующие генерацию солитонов (S) и локальных мод (LM) вблизи нижней границы. а — „оптические“ солитоны и локальные моды, б — „акустические“.

ми (9), (10) для неоднородной волны оптического типа,

$$\begin{aligned} \delta x_{2m} &= A \exp(-\kappa m) \sin(\tilde{\omega}_{\text{оп}} \tau), \\ \delta x_{2m+1} &= B \exp(-\kappa m) \sin(\tilde{\omega}_{\text{оп}} \tau). \end{aligned} \quad (11)$$

При этом начальные смещения от равновесных положений равны нулю, а скорости отличны от нуля и равны

$$\begin{aligned} \left( \frac{dx_{2m}(\tau)}{d\tau} \right)_{\tau=0} &= \tilde{\omega}_{\text{оп}} A \exp(-\kappa m), \\ \left( \frac{dx_{2m+1}(\tau)}{d\tau} \right)_{\tau=0} &= \tilde{\omega}_{\text{оп}} B \exp(-\kappa m), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\tilde{\omega}_{\text{оп}}$  определяется из (10). Рис. 2, *a* получен при значениях  $A = 0.03$ ,  $\kappa = 4$ . Соответственно  $B = -0.133$  с противоположным относительно  $A$  знаком, как и следует для оптических колебаний. Представленный на рис. 2, *a* период времени  $T_1 = 500$ .

На рис. 2, *b* представлены зависимости смещений всех подвижных атомов от времени при начальных смещениях и скоростях атомов, определяемых соотношениями (7), (8) для неоднородной волны акустического типа,

$$\delta x_{2m} = A \exp(-\kappa m - \gamma \tau), \quad \delta x_{2m+1} = B \exp(-\kappa m - \gamma \tau). \quad (13)$$

При этом в отличие от данных для рис. 2, *a* начальные смещения от равновесных положений и скорости отличны от нуля и равны

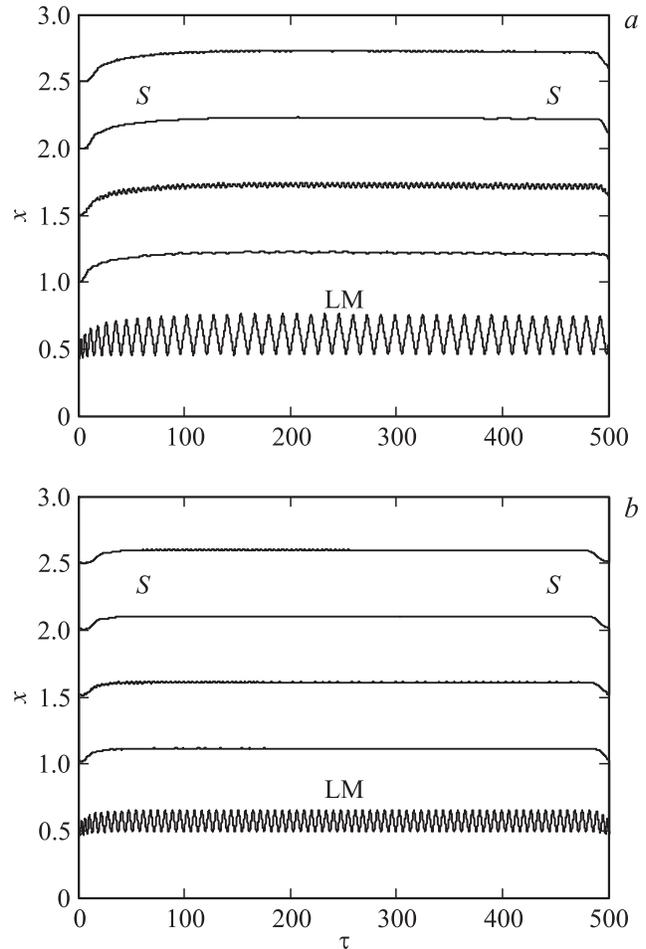
$$\begin{aligned} \delta x_{2m}(0) &= A \exp(-\kappa m), \quad \delta x_{2m+1}(0) = B \exp(-\kappa m), \\ \left( \frac{dx_{2m}(\tau)}{d\tau} \right)_{\tau=0} &= -\gamma A \exp(-\kappa m), \\ \left( \frac{dx_{2m+1}(\tau)}{d\tau} \right)_{\tau=0} &= -\gamma B \exp(-\kappa m), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\gamma$  определяется из (8). Рис. 2, *b* получен при значениях параметров  $A = 0.03$ ,  $\kappa = 1.5$ . Соответственно  $B = 0.057$  с тем же знаком, что и  $A$ , как и следует для акустических колебаний. Представленный на рис. 2, *b* период времени  $T_2 = 580$ .

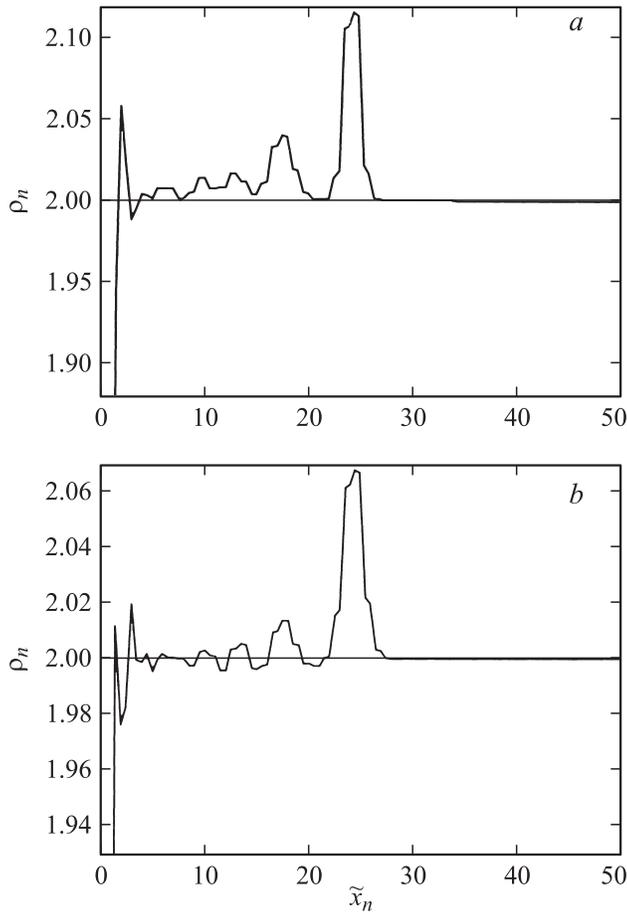
Представленные на рис. 2, *a, b* зависимости смещений атомов от времени визуально формируют траектории движения солитонов двух различных по структуре типов, как это следует из сравнения рис. 2, *a* и *b*. Из рис. 2, *a* видно, что в начальный момент в кристалле генерируется, условно говоря, „оптический“ солитон (ОС). Этот ОС идет от нижней границы к верхней с постоянной сверхзвуковой скоростью  $v_S = 0.2 > v^{(S)} = 0.15$ , где скорость звука  $v^{(S)}$  определяется из (5b) и в реальных величинах после использования размерных множителей равна  $v^{(S)} = 1.7 \cdot 10^5$  см/с. Затем солитон отражается от нее и возвращается к нижней границе за период  $T_1$ . „Акустический“ солитон (АС) на рис. 2, *b* имеет скорость  $v_S = 0.17$  и возвращается за период  $T_2$ . Уже из рис. 2, *a* видно, что в дополнение

к основному солитону генерируется второй солитон с меньшей скоростью.

Отметим важную для последующего особенность рис. 2, *a, b*. Выделяются зависимости смещений атомов от времени для ближайших к нижней границе атомов  $n = 0, 1, 2, \dots$ . На рис. 3, *a, b* для этих атомов представлены те же, что и на рис. 2, *a, b*, зависимости в большем масштабе. Видно, что смещения атома  $n = 0$  имеют типичную для нелинейных колебаний „треугольную“ форму, в которую при увеличении энергии возбуждений трансформируется синусоидальная форма. При высокой энергии из-за отгалкивающей составляющей ПЛД, движение этого атома представляется как движение с постоянной скоростью твердого бильярдного шара, отражающегося от двух границ так, что пилообразная зависимость координаты от времени составляется из линейных участков. При этом амплитуды колебаний атомов в узлах одинаковой четности резко уменьшаются при удалении от границы. Наблюдаемая частота колебаний атома азота  $n = 0$  совпадает с частотой, представленной на рис. 5–8 в спектральной плотности, выделенной



**Рис. 3.** Зависимости смещений атомов от времени, демонстрирующие в большем по сравнению с рис. 2 масштабе генерацию „оптических“ солитонов и локальных мод (а) и „акустических“ солитонов и локальных мод (b) вблизи нижней границы рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 2.



**Рис. 4.** Амплитудные зависимости микроплотности в „оптических“ солитонах (а) и „акустических“ солитонах (б).

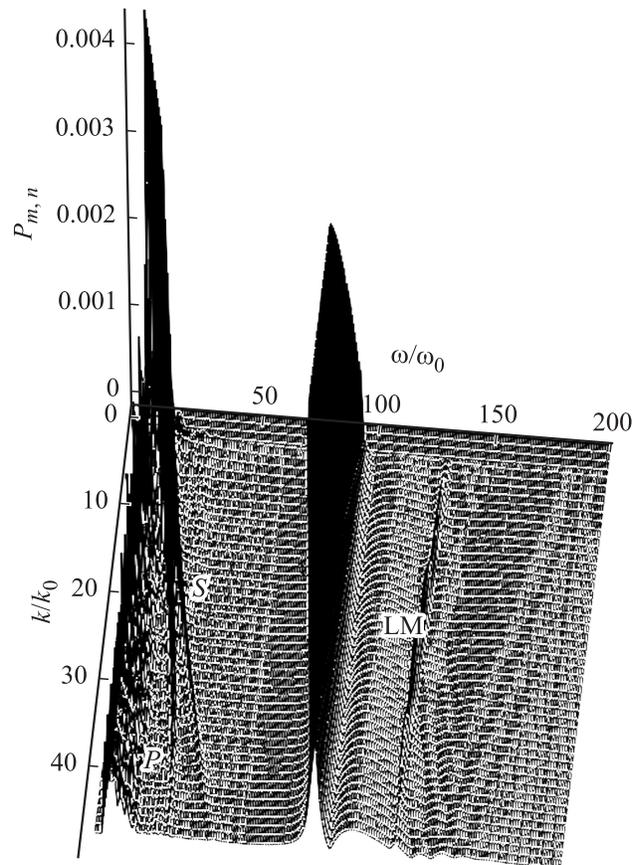
линией LM в фазовой плоскости волновой вектор — частота. Эти обстоятельства показывают, что в кристалле вблизи нижней границы наряду с бегущими солитонами генерируются и локализованные нелинейные колебания — так называемые стоячие солитоны, аналогичные ранее обнаруженным в [8] при Ферми-резонансе локализованным модам и локализованным ротационным модам, обнаруженным в [19]. Для оценки характерной константы пространственного затухания найденных нелинейных локализованных мод приводится величина  $\kappa_{loc} = \ln(\Delta x_{2m}/\Delta x_{2(m+1)})$ ,  $m = 0$ , в приближении экспоненциального пространственного затухания колебаний.

Качественное различие ОС и АС показано на рис. 4, а, б, где для  $\tau = T_0/4$  приведена соответствующая рис. 2 зависимость локальной микроплотности  $\rho_n = (x_{n+1} - x_n)^{-1}$  от положения соответствующего центра  $\tilde{x}_n = (x_{n+1} + x_n)/2$ . Видно, что это сверхзвуковые солитоны сжатия в центральной части. Однако на крыльях в ОС (рис. 4, а) сжатие периодически изменяется по величине, уменьшаясь при удалении от центра до равновесной плотности  $\rho_0 = r_0^{-1} = 2$ , а в АС периодически относительно  $\rho_0$  чередуются сжатие и разрежение (рис. 4, б). Вблизи начала координат видно также различие в зависимостях микроплотности в „оптической“

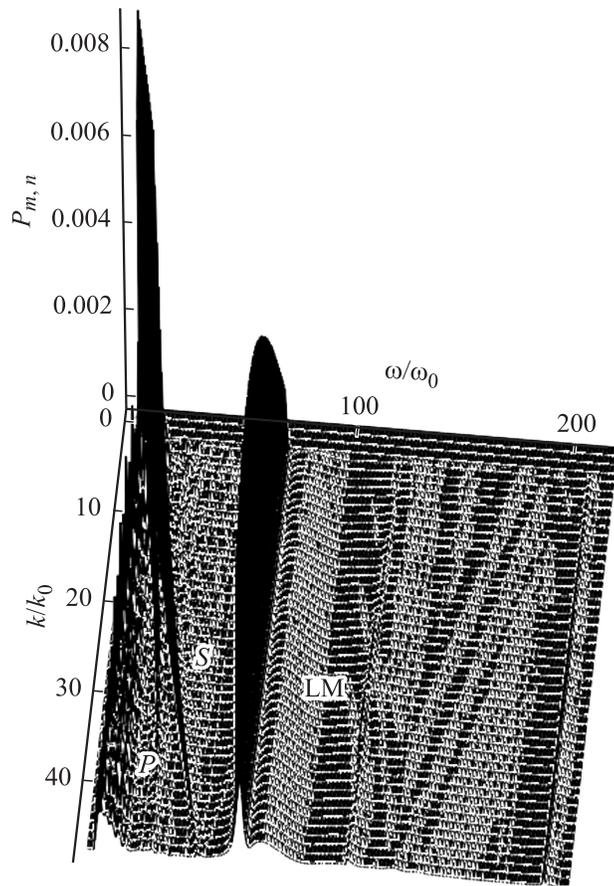
нелинейной локальной моде (ОНЛМ) и „акустической“ нелинейной локальной моде (АНЛМ).

Представляет интерес оценка „масс“  $M_{ор,ас}^{(S)}$  показанных на рис. 2, а, б солитонов как свободных квазичастиц с использованием скоростей солитонов, получаемых непосредственно из рис. 2, а, б по наклону траектории движения солитонов. Для ОС соответствующие расчеты стартовой кинетической энергии возбуждения и скорости дают величину  $M_{ор}^{(S)} = 6.2$ , а для АС при учете дополнительной стартовой потенциальной энергии возбуждения  $M_{ас}^{(S)} = 3.5$ .

При расчетах наблюдалось до 20 периодов движения солитонов  $T_{1,2}$ . Периодический характер многократного отражения солитонов от границ позволяет провести определение спектральной плотности в фазовой плоскости волновой вектор—частота. Для вычисления использовался один период  $T_0$  движения солитонов. Предварительно для данной кристаллической системы проводилась диагонализация динамической матрицы гармонических колебаний. При этом определялся полный набор ортонормированных собственных функций, соответствующий фиксированному набору дискретных волновых векторов для этой конечной системы. На временном интервале  $T_0$  проводился быстрый Фурье-ана-



**Рис. 5.** Спектральная плотность в фазовом пространстве при низком уровне генерации „оптических“ солитонов (дисперсионная кривая S) и нелинейных локализованных мод (LM). P — дисперсионная кривая фононов.



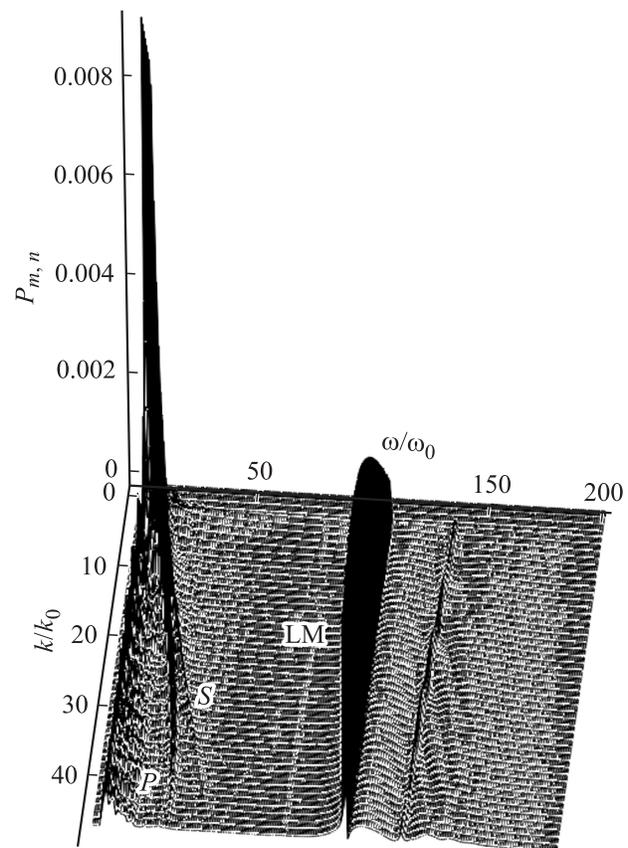
**Рис. 6.** Спектральная плотность в фазовом пространстве при высоком уровне генерации „оптических“ солитонов (дисперсионная кривая  $S$ ) и нелинейных локализованных мод (LM),  $P$  — дисперсионная кривая фононов.

лиз колебаний каждого атома с разбиением интервала  $T_0$  на  $M = 2^{13} - 1 = 8191$  интервалов времени, дающий спектральную плотность на частотах  $\omega_n = n\omega_0$ ,  $\omega_0 = 2\pi/T_0$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Затем этот набор частотных Фурье-компонент проектировался на полученные для каждой ветви собственные волновые функции данной кристаллической системы, отвечающие набору волновых векторов. В результате были получены спектральные плотности состояний  $P_{m,n}$  на фазовой плоскости  $k/k_0$ ,  $\omega/\omega_0$ , представленные на рис. 5–8 для различных вариантов генерации, значений  $A$ ,  $B$  и других параметров.

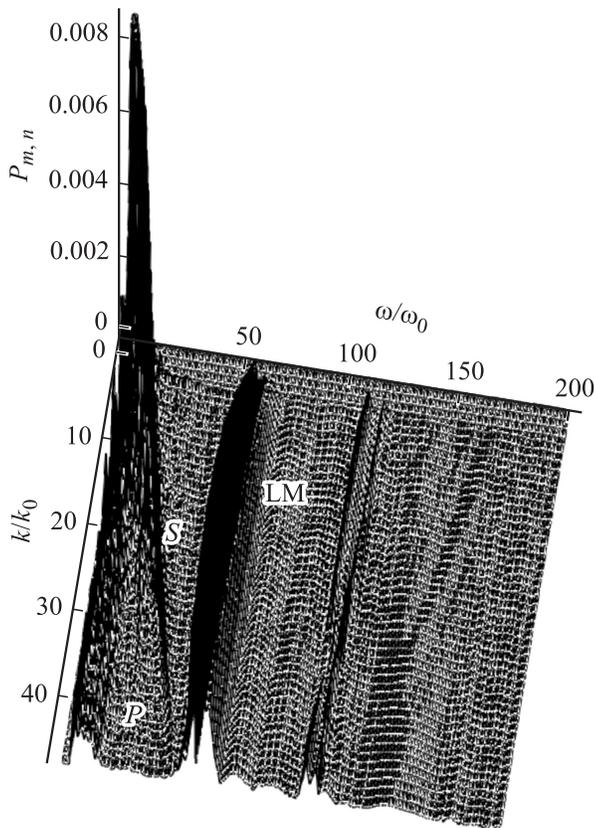
На рис. 5 представлена спектральная плотность при генерации ОС и ОНЛМ с малой энергией. Соответствующие значения исходных параметров:  $A = 0.015$ ,  $B = -0.066$ ,  $T_0 = 615$ ,  $\kappa = 4$ . Приведем значения скорости солитона  $v_{sol}$  и частоты соответствующей ветви на границе зоны Бриллюэна  $\Omega_S$  с указанием в скобках кратности этой величины относительно  $\omega_0$ :  $v_{sol} = 0.162$ ,  $\Omega_S = 0.51(50)$ . Аналогичным образом представляются константа пространственного затухания  $\kappa_{loc}$  и частота  $\Omega_{loc}$  с указанием в скобках кратности  $\omega_0$  для оптической локальной моды:  $\kappa_{loc} = 3.3$ ,  $\Omega_{loc} = 0.95(90)$ . На рис. 5 в фазовой плоскости видна дисперсионная

кривая фононов ( $P$ ) и солитонная линия ( $S$ ). Узкая и выделяющаяся в щели ветвь ОНЛМ (LM) с высокой спектральной плотностью находится ниже оптической зоны с нижним краем  $\omega_{op} = 1.31(138)$ ,  $\Omega_{loc} < \omega_0$ . Это особенно отчетливо видно в вертикальном сечении 3D-пространственной зависимости рис. 5, представляющим плотность состояний на границе зоны Бриллюэна. Проведенные расчеты при возрастании энергии возбуждения от нулевого значения до энергии, соответствующей рис. 5, показали, что при этом скорость ОС возрастает, предельная частота ОС увеличивается, а частота ОНЛМ, отщепившейся от оптической зоны, уменьшается, и эти частоты сближаются. Отметим, что между узкой линией локализованного состояния и оптической зоной присутствует некоторая широкая дополнительная полоса. Особенности спектральной плотности на рис. 5–8 отслеживались на зависимостях спектральной плотности от частоты при фиксированных волновых векторах.

На рис. 6 представлена спектральная плотность при генерации ОС с большей относительно рис. 5 энергией. Соответствующие значения исходных параметров:  $A = 0.02$ ,  $B = -0.088$ ,  $T_0 = 570$ ,  $\kappa = 4$ ; скорость солитона и частота на границе зоны Бриллюэна  $v_{sol} = 0.175$ ,  $\Omega_S = 0.55(50)$ . Характеристики локализованной моды:



**Рис. 7.** Спектральная плотность в фазовом пространстве при низком уровне генерации „акустических“ солитонов (дисперсионная кривая  $S$ ) и нелинейных локализованных мод (LM).  $P$  — дисперсионная кривая фононов.



**Рис. 8.** Спектральная плотность в фазовом пространстве при высоком уровне генерации „акустических“ солитонов (дисперсионная кривая  $S$ ) и нелинейных локализованных мод (LM).  $P$  — дисперсионная кривая фононов.

$\kappa_{\text{loc}} = 3.4$ ,  $\Omega_{\text{loc}} = 0.79(72)$ . Видно, что происходит сближение относительно рис. 5 предельной частоты ОС и частоты ОНЛМ.

При дальнейшем увеличении энергии в фазовой плоскости происходит сначала касание линий ОС и ОНЛМ на границе зоны Бриллюэна, затем пересечение, причем солитонная линия после пересечения при увеличении волнового вектора не наблюдалась. С увеличением энергии возбуждения и понижением частоты ОНЛМ постоянная пространственная затухания ОНЛМ сначала до пересечения ветвей возрастает, а затем падает.

На рис. 7 представлена спектральная плотность при генерации АС с малой энергией. Соответствующие значения исходных параметров:  $A = 0.02$ ,  $B = 0.038$ ,  $T_0 = 640$ ,  $\kappa = 1.5$ ; скорость АС и частота на границе зоны Бриллюэна  $v_{\text{sol}} = 0.156$ ,  $\Omega_S = 0.49(50)$ . Характеристики АНЛМ:  $\kappa_{\text{loc}} = 3.1$ ,  $\Omega_{\text{loc}} = 1.06(108)$ . Узкая линия АНЛМ с высокой спектральной плотностью находится ниже размытой оптической зоны  $\Omega_{\text{loc}} < \omega_0$ .

На рис. 8 представлена спектральная плотность при генерации АС с большей относительно рис. 7 энергией. Соответствующие значения исходных параметров:  $A = 0.035$ ,  $B = 0.066$ ,  $T_0 = 555$ ,  $\kappa = 1.5$ ; скорость АС и частота на границе зоны Бриллюэна  $v_{\text{sol}} = 0.184$ ,  $\Omega_S = 0.58(51)$ . Характеристики АНЛМ:

$\kappa_{\text{loc}} = 3.6$ ,  $\Omega_{\text{loc}} = 0.62(55)$ . При сравнении рис. 5 и 6, а также рис. 7 и 8 следует учитывать, что при увеличении энергии возбуждения период  $T_0$  уменьшается, а частота растёт, и приведенным на оси частот кратностям соответствуют различные частоты.

В заключение этого раздела следует отметить, что все обнаруженные ОС, ОНЛМ и АС, АНЛМ могут определять кинетику переноса энергии при высоких температурах и соответствующий кинетический параметр — коэффициент теплопроводности. При этом ОС, АС переносят энергию, а ОНЛМ, АНЛМ как своего рода динамические дефекты тормозят этот перенос.

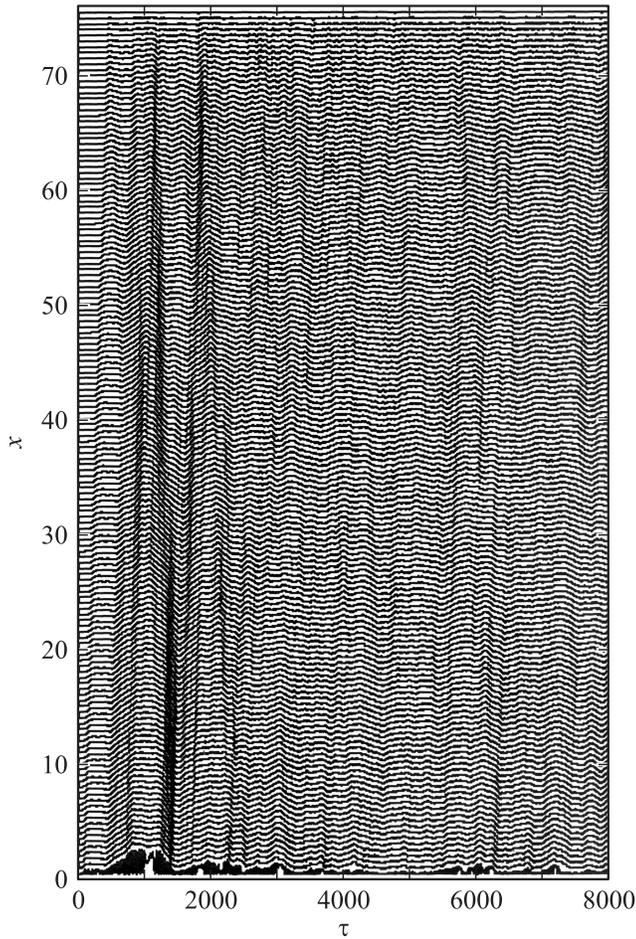
#### 4. Солитонная теплопроводность

Исследованная выше кристаллическая система была также использована для изучения солитонного механизма теплопроводности и определения базового кинетического коэффициента теплопроводности нитрида урана, необходимого для расчетов баланса энергии и теплопередачи в топливных элементах. Один из принципиальных вопросов микродинамики состоит в том, по какому механизму преимущественно осуществляется перенос энергии при высоких температурах: по фонному механизму, при этом имеются в виду многофонные диссоциированные состояния, или по солитонному.

Будем полагать, что на одной границе рассмотренной выше кристаллической системы при  $n = 0$  производится генерация возбуждений, моделирующая соответствующий температурный нагрев, а на другой границе — поглощение энергии. Моделируя нагрев рассмотренной в разделе 3 кристаллической системы с числом подвижных атомов  $N_0 + 1 = 151$ , будем полагать, что к первому подвижному атому  $n = 0$  приложена случайная сила  $F(-0.5 + \text{rnd}(1))$ , где  $\text{rnd}(1)$  — случайное число, распределенное с равномерной плотностью в интервале  $[0, 1]$ . При этом уравнение движения для первого атома имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \ddot{M}_0 \frac{d^2 x_0}{dt^2} = & [(2x_0)^{-13} - (2x_0)^{-7}] - [[2(x_1 - x_0)]^{-13} \\ & - [2(x_1 - x_0)]^{-7}] + F[-0.5 + \text{rnd}(1)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Моделируя отвод тепла от системы, будем полагать, что подвижный последний атом  $n = 150$  находится в поглощающей энергии среде. Это поглощение определяется константой  $\gamma$  затухания колебаний атома  $n = N$  вследствие трения в поглощающей среде. В частности, можно полагать, что в рассматриваемой физической модели атомы  $n = 0, 1, \dots, N - 1$  экранированы, а последний атом  $n = N_0$  азота с отрицательным зарядом и соседний закрепленный атом урана с положительным зарядом образуют дипольный момент, испускающий электромагнитные волны в окружающую среду. Известная константа  $\gamma$  радиационного затухания [21] („радиационного трения“) дипольного осциллятора входит в дополнительную



**Рис. 9.** Генерация солитонов и нелинейных локализованных мод при их стохастическом возбуждении, при теплопереносе и удаленном поглощении энергии.

составляющую динамического уравнения движения как множитель при скорости движения заряженной частицы. Таким образом, уравнение движения атома  $n = N_0$  при отводе энергии от этой границы имеет вид

$$\tilde{M}_N \frac{d^2 x_{N_0}}{d\tau^2} = - \left[ 2 \left[ \left[ (N_0/2) + 1 \right] - x_{N_0} \right] \right]^{-13} - \left[ 2 \left[ \left[ (N_0/2) + 1 \right] - x_{N_0} \right] \right]^{-7} - \gamma \frac{dx_{N_0}}{d\tau}. \quad (16)$$

При расчетах полагалось, что в начальный момент все атомы находятся в равновесном состоянии. На рис. 9 показаны динамические зависимости смещений всех атомов в интервале времен  $0 < \tau < T_0 = 8 \cdot 10^3$  при решении системы динамических уравнений с разбиением  $T_0$  на  $M = 3.2 \cdot 10^4$  интервалов. Значения параметров:  $F = 350$ ,  $\gamma = 100$ . Вначале (до момента  $\tau = 2 \cdot 10^3$ ) виден переходной процесс. Затем устанавливается стационарное состояние. На рис. 9 отчетливо видны фронты солитонных колебаний, осуществляющих перенос энергии, со сверхзвуковыми скоростями  $0.17 < v_S < 0.27$ , большими скорости звука  $v^{(S)} = 0.15$ . На рис. 9 так же,

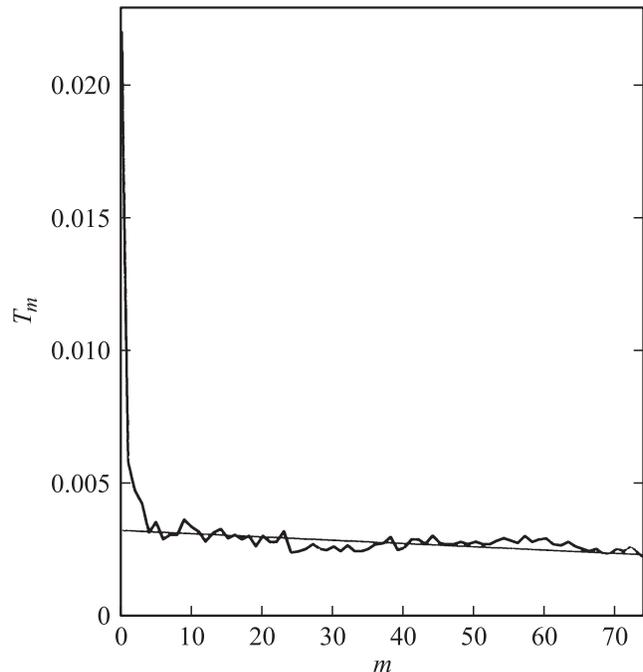
как и на рис. 2, вблизи нижней границы наблюдаются особенности, связанные с локализованными модами. Отметим, что солитоны периодически генерируются на нижней границе, после неупругого рассеяния на верхней границе возвращаются назад и многократно рассеиваются на обеих границах и других солитонах. Наблюдаются характерные именно для солитонов фазовые сдвиги солитонных траекторий при взаимном рассеянии. Фактически наблюдается перенос энергии солитонами как в прямом направлении, так и в обратном направлении, но с дисбалансом потоков энергии. Типы солитонов и локализованных мод на данном этапе не идентифицировались.

В рамках микродинамики термодинамическая характеристика — температура  $T$  — определяется из условия, что величина  $k_B T/2$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана, равна кинетической энергии на степень свободы, т.е. средней кинетической энергии атома. При этом в отличие от [19], где все ротаторы одного типа, в рассматриваемой двухатомной кристаллической системе энергии тяжелого атома  $U$  и легкого атома  $N$  различны. Поэтому зависящая от координат температура  $\tilde{T}_m$ , где  $m$  — номер элементарной ячейки, определяется суммой кинетических энергий атома  $U$  и атома  $N$  в этой  $m$ -й ячейке

$$\tilde{T}_m = \frac{1}{2k_B} [M_U (v_{2m}^2)_{av} + M_N (v_{2m+1}^2)_{av}], \quad (17)$$

где  $(v_{2m}^2)_{av}$ ,  $(v_{2m+1}^2)_{av}$  — средние значения квадратов скоростей атомов  $U$  и  $N$  в  $m$ -й ячейке.

На рис. 10 представлена соответствующая рис. 9 зависимость безразмерной величины  $\tilde{T}_m$  от индекса  $m$  — номера элементарной ячейки. Усреднение проводилось



**Рис. 10.** Пространственная зависимость температуры при теплопереносе.

по временному интервалу  $T_0/2 < \tau < T_0$  установившегося режима, представленного на рис. 9. Видно, что после участка резкого падения вблизи  $n = 0$ , как и в [19], температура с некоторыми осцилляциями более медленно и линейно падает при приближении к границе  $n = N_0$ . Аппроксимирующая линейная зависимость представлена прямой наклонной линией. Средняя температура в безразмерном представлении рис. 10  $\tilde{T} = 2.78 \cdot 10^{-3}$  с переводным коэффициентом для энергии  $m_n a^2 \tilde{t}^{-2} = 24\epsilon$  и соответственно температура равна 386 К.

На верхней границе и нижней границе системы температуры в области линейного падения равны 487 и 286 К. Соответствующий градиент температуры при этом равен  $\Delta\tilde{T}/\Delta m = -2 \cdot 10^{-5}$ . Результирующий поток теряемого кристаллической системой тепла  $Q$  можно определить по потоку энергии, излучаемой концевым осциллятором, например дипольным, в поглощающую среду. Этот поток равен

$$Q = \left( \frac{\gamma}{M_N} \right) \left[ \frac{M_N}{2} (v_N^2)_{av} \right], \quad (18)$$

где выделены кинетическая энергия атома  $n = N_0$  и коэффициент  $\gamma/M_N$ , определяющий скорость отвода энергии [21,22]. Средний квадрат скорости равен  $(v_N^2)_{av} = 2.46 \cdot 10^{-6}$  и подстановка соответствующих величин дает значение  $Q = 1.23 \cdot 10^{-4}$ . Для безразмерного коэффициента теплопроводности

$$\tilde{\kappa} = -\frac{Q}{\Delta\tilde{T}/\Delta m} \quad (19)$$

с использованием найденных значений градиента температуры и потока тепла получаем значение  $\tilde{\kappa} = 6.19$ . При переходе к реальным размерным величинам для 3D-кристалла необходимо учесть, что для определения потока тепла как энергии, переносимой в единицу времени через единицу площади, необходимо поток энергии в одномерном кристалле разделить на квадрат половины пространственной постоянной  $(a/2)^2$ . Это связано с тем, что в 3D-решетке каждая из 1D-цепочек в плоскости, ортогональной направлению цепочек, расположена именно на площади  $(a/2)^2$ .

Для определения значения коэффициента теплопроводности с применяемой в материаловедении размерностью используем соответствующий переводной коэффициент

$$\beta = \left[ \frac{m_n a^2 / \tilde{t}^2}{\tilde{t} (a/2)^2} \right] \left[ \frac{m_n a^2 / \tilde{t}^2}{k_B a} \right]^{-1} = \frac{4k_B}{a\tilde{t}}. \quad (20)$$

Подставляя в (20) значения всех параметров, получаем следующую зависимость  $\beta$  с размерностью  $W/(m \cdot K)$  от энергии  $\epsilon$

$$\beta = 7.8 \sqrt{\frac{\epsilon}{0.5 \text{ eV}}}, \quad (21)$$

где в общем случае применительно и к другим кристаллам  $\epsilon$  — параметр ПЛД — представляется в единицах eV.

С использованием этого коэффициента получаем значение коэффициента теплопроводности

$$\kappa = \tilde{\kappa}\beta = 48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}). \quad (22)$$

Найденное значение коэффициента теплопроводности с учетом скалярного характера рассмотренных продольных колебаний в 1D-системе находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями коэффициента теплопроводности нитрида урана  $\kappa \approx 20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  при температуре  $T \cong 500 \text{ K}$  [23,24]. При этом следует учитывать тот факт, что в поликристаллической керамике UN коэффициент теплопроводности и должен быть меньше расчетного, поскольку перенос энергии ухудшается вследствие различного рода структурных дефектов материалов, зерен, дислокаций, вакансий и т.д.

Дополнительно были исследованы частотные зависимости плотности колебательных состояний. Результаты расчетов показали, что в спектре колебаний присутствуют особенности, соответствующие обнаруженным солитонным волнам и локальным модам.

Представленные данные показывают, что нелинейные солитонные возбуждения осуществляют перенос тепла в кристаллических системах. В данный момент не представляется возможным прямое точное количественное разделение, например, в коэффициенте теплопроводности вкладов в перенос тепла солитонного механизма и фононного механизма, тем более что солитонные возбуждения по существу являются связанными многофононными колебаниями, а при обсуждении фононного механизма обычно учитываются только диссоциированные фононы.

## 5. Заключение

Исследовалась спектральная плотность колебательных возбуждений кристаллической решетки реакторного топливного материала — нитрида урана — при высоких температурах. При изучении экспериментальных спектров неупругого рассеяния медленных нейтронов с использованием нейтронного спектрометра ДИН-2ПИ в энергетической щели между зонами акустических и оптических фононов керамики UN обнаружено аномально высокое структурированное плато со смещающимися при изменении температуры квазирезонансными особенностями. Показано, что эти КРО могут быть связаны с генерируемыми при высоких температурах нелинейными солитонными волнами и локализованными нелинейными колебаниями. Представлены квазидисперсионные зависимости и пространственные зависимости неоднородных гармонических волн акустического и оптического типа. С использованием метода молекулярной динамики исследована микродинамика нелинейных возбуждений с различной энергией. При использовании обнаруженных акустических и оптических неоднородных волн в UN генерировались „акустические“ и „оптические“ солитонные волны и нелинейные локализованные

моды с различными амплитудными характеристиками. Спектрально эти возбуждения проявляются на фазовой плоскости в щели между зонами оптических и акустических фононов. При увеличении энергии возбуждения скорость солитонов возрастает, и предельная частота соответствующей ветви на границе зоны Бриллюэна увеличивается, а частота локализованной моды в щели уменьшается, так что эти частоты сближаются и пересекаются.

Исследована микродинамика теплопроводности UN при стохастической генерации возбуждений и пространственно удаленном поглощении энергии. Показано, что при этом генерируются обнаруженные солитонные волны, периодически неупруго отражающиеся от границ со сбросом энергии, и локализованные нелинейные колебания. В спектре колебаний присутствуют особенности, соответствующие обнаруженным солитонным волнам и локализованным модам. Показано, что в пространственной зависимости температуры вблизи области поглощения присутствует участок линейной зависимости. По градиенту температуры и потоку энергии определен коэффициент теплопроводности. Полученное численное значение коэффициента теплопроводности несущественно превышает зону экспериментального разброса значений коэффициента теплопроводности, пониженного вследствие наличия структурных дефектов.

Авторы благодарят за полезные замечания В.М. Аграновича и А.М. Камчатнова.

## Список литературы

- [1] В.А. Семенов, Ж.А. Козлов, В.М. Морозов, А.В. Пучков, Д.В. Савостин, Е.Л. Ядровский. Препринт ФЭИ-3176. Обнинск (2009).
- [2] R.K. Dodd, J.C. Eilbeck, J.D. Gibbon, H.S. Morris. Solitons and nonlinear wave equations. Academic press, Inc., N.Y. (1988). 694 p.
- [3] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. Optical properties of mixed crystals. North-Holland, Amsterdam (1988). 437 p.
- [4] В.М. Агранович. ФТТ **12**, 562 (1970).
- [5] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Phys. Lett. A **119**, 83 (1986).
- [6] В.М. Агранович, О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **32**, 2387 (1990).
- [7] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. Письма в ЖЭТФ **87**, 482 (2008).
- [8] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **38**, 1221 (1996).
- [9] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **52**, 846 (2010).
- [10] S. Ikeda, N. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 565 (1987).
- [11] A.I. Kolesnikov, M. Prager, J. Tomkinson, I.O. Bashkin, V.Yu. Malyshev, E.G. Ponyatovskii. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 5927 (1991).
- [12] М.В. Белоусов, Д.Е. Погарев, С.В. Погарев. Колебания окисных решеток. Наука, Л. (1980). 249 с.
- [13] C. Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley and Sons, Inc., N.Y.–London–Sydney–Toronto (1978). 791 p.
- [14] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). 527 с.
- [15] J.M. Ziman. Electrons and phonons. Oxford (1960). 475 p.

- [16] R. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- [17] А.Н. Ораевский, М.Ю. Судаков. ЖЭТФ **92**, 1366 (1987).
- [18] J.P. Moore, W. Fulkerson, D.L. McElroy. J. Am. Ceram. Soc. **53**, 76 (1970).
- [19] А.В. Савин, О.В. Гендельман. ФТТ **43**, 341 (2001).
- [20] G. Dolling, T.M. Holden, E.C. Svensson, W.J.L. Buyers, G.H. Lander. Proc. of the Int. Conf. on Lattice dynamics / Ed. M. Balkansky. Flammarion, Paris (1978). 537 p.
- [21] В. Гайтлер. Квантовая теория излучения. ИИЛ М. (1956). 491 с.
- [22] О.А. Дубовский. ЖЭТФ **125**, 272 (2004).
- [23] S.L. Hayes, J.K. Thomas, K.L. Peddicord. J. Nucl. Mater. **171**, 289 (1990).
- [24] Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, А.И. Каштанов, Т.С. Меньшикова. Высокотемпературное ядерное топливо. Атомиздат, М. (1978). 366 с.