

10,11

## Солитонная микродинамика теплопроводности плутония и урана в области температур мартенситных фазовых переходов

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

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

E-mail: dubov@ippe.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2012 г.)

Исследуется микродинамика высокоамплитудных нелинейных колебаний кристаллических решеток Pu и U при высоких реакторных температурах в областях мартенситных фазовых переходов. С использованием межатомного потенциала Леннарда–Джонса получены решения нелинейных динамических уравнений при генерации и переносе энергии солитонами между границами кристаллов в оболочках. Синхронность траекторий солитонов и пиков потока энергии демонстрирует аналог дробового эффекта. На полученных температурных зависимостях коэффициентов теплопроводности, согласующихся с экспериментом, в областях фазовых переходов наблюдаются локальные максимумы. Спектральный анализ показал, что основной перенос тепла осуществляется солитонами разрежения. При мартенситных переходах в фазовой плоскости происходит перестройка спектральной плотности с „возгоранием“ высокочастотной области. В спектральной плотности наблюдались максимумы квазифононного типа. Данные в безразмерном представлении кроме Pu и U могут использоваться для других одноатомных кристаллов. Отмечены особенности теплопроводности и микродинамики образования вакансий и пор в кристаллах без оболочек.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ и правительства Калужской области (грант № 12-08-97515).

### 1. Введение

Результаты экспериментальных исследований теплопроводности реакторных топливных материалов при высоких температурах, необходимых для оптимизации теплового баланса ядерных реакторов, представлены в [1–6]. Коэффициент теплопроводности (КТ) плутония исследовался в диапазоне 0–500°C, а урана — в диапазоне 0–900°C. При этом для аналитического описания температурной зависимости коэффициента теплопроводности (ТЗКТ) использовались эвристические функциональные соотношения. При низких температурах для установления такой зависимости обычно использовалось классическое феноменологическое представление динамики теплопроводности в рамках модели нелинейных ангармонических колебаний кристаллических решеток с фонон-фононным рассеянием. При этом в потенциалах межатомного взаимодействия учитывались лишь малые дополнительные ангармонические составляющие 3-го порядка, исследовались только диссоциированные двухфононные состояния и umklapp-процессы переброса. При высоких температурах эффективными в переносе энергии могут быть ангармонические составляющие 4-го порядка, поскольку при определяемых ими многофононных процессах нет ограничений на импульсы при umklapp-процессах [7].

Теория нелинейных акустических и инфракрасных оптических колебаний кристаллических решеток [8–11], нейтронные и оптические эксперименты [12–16] показали, что нелинейность 4-го порядка является причиной не только фонон-фононного рассеяния в ансамбле диссоци-

рованных многофононных состояний, но и появления принципиально новых связанных многофононных состояний и соответственно новых типов волн и локальных мод — солитонов, бризеров, бисолитонов, бифононов, трифононов, интерфейсных локальных мод и т.д. Отметим, что в [15] экспериментально методом рассеяния медленных нейтронов в мартенситной  $\alpha$ -фазе урана при высокой температуре 500°C кроме квазифононной полосы, смещающейся в низкочастотную сторону при повышении температуры, в области высоких энергий наблюдался солитонный пик. В [10] показано, что при использовании потенциала Леннарда–Джонса (ПЛД) межатомного взаимодействия генерируются не только сверхзвуковые солитоны сжатия, но и связанные бисолитоны. Нелинейные волны различного типа определяют и новую, условно говоря, „солитонную“ микродинамику высокотемпературных кинетических процессов диффузионного массопереноса и теплопереноса, динамику высокоамплитудных подпороговых колебаний вблизи порогов процессов образования зародышей новых фаз при фазовых, в частности, мартенситных, переходах. Спектральные характеристики этих волн более чувствительны к появлению дефектов [8,16]. Эти волны определяют динамику развития новых фаз, динамику ранней стадии процессов испарения и взрывного разрушения материалов и, наконец, сверхзвуковые солитоны сжатия и дозвуковые солитоны разрежения могут образовывать динамические мультисолитонные суперрешетки сжатия и разрежения, типа пор [17]. В гидридах переходных металлов, например, спектр неупругого рассеяния нейтронов на водороде, аналогичный оптическим спектрам

с бифоннными резонансами, состоит из ряда последовательно уменьшающихся резонансов — однофоннного при 150 meV, 2-фоннного при 300 meV и т.д. и обрывается на 5-м обертоне при энергии 750 meV, именно и определяющей высоту барьера в феноменологическом коэффициенте диффузии водорода [14].

В рамках квантовой теории известен формальный подход с использованием формулы Кубо [18] для определения кинетических коэффициентов, в частности КТ. При этом необходимо найти решение уравнения Бете–Солпитера с трудоемким суммированием ряда соответствующих диаграмм Фейнмана. Фактически суммирование „лестничных“ диаграмм реализовывалось в так называемом „N-фоннном“ подходе в работах [8,9,16,19–21]. С использованием этого подхода были обнаружены связанные трифононы [9], квартафононы [20] и пентафононы [21] нового типа, первые из которых впоследствии наблюдались и экспериментально [13]. Рассмотрение высокоамплитудных солитонных волн как квантовых связанных многофоннных комплексов проводилось в [22]. Отметим в связи с исследованием теплопроводности работу [23], в которой изучалась одномерная кристаллическая цепочка связанных ротаторов с модельным потенциалом взаимодействия. Солитонная теплопроводность реакторного топливного материала — двухатомного нитрида урана UN исследовалась в [24]. В [25] было установлено, что при солитонном теплопереносе в UN проявляется стакато-эффект, аналогичный дробовому шуму в радиоэлектронике. При этом немонотонная температурная зависимость коэффициента теплопроводности для UN имеет определенные локальные максимумы. В [26] было показано, что при фазовом переходе генерация зародышей новой фазы может происходить в результате неупругого рассеяния сверхзвуковых солитонов сжатия и дозвуковых солитонов разрежения.

В настоящей работе представлены результаты исследования солитонной микродинамики теплопереноса в одноатомных кристаллах Pu и U, определяющей особенности ТЗКТ и спектральной плотности в областях температур мартенситных фазовых переходов. В разделе 2 представлены физические параметры межатомного потенциала, основные динамические уравнения, процедуры определения ТЗКТ и спектральной плотности. Приводятся результаты решения системы безразмерных нелинейных динамических уравнений, расчетов ТЗКТ и спектральной плотности при стохастической генерации солитонов на одной границе и удаленном поглощении энергии на другой границе. В разделе 3 представлены и сравниваются с экспериментальными данными результаты определения ТЗКТ с соответствующей размерностью при генерации солитонов различного типа. Проводится сравнение этих ТЗКТ для установления типа солитонов, определяющих теплоперенос. Исследуются тонкие структуры ТЗКТ и спектральной плотности.

## 2. Решения динамических уравнений, коэффициент теплопроводности и спектральная плотность

Используем ПЛД следующего вида:

$$V(r) = (\varepsilon/12) [(a/r)^{12} - 2(a/r)^6]. \quad (1)$$

В (1)  $r$  — межатомное расстояние и определяемые электронной структурой взаимодействующих атомов параметры:  $a$  — равновесное межатомное расстояние, при котором  $\partial V/\partial r = 0$ , и  $\varepsilon/12$  — энергия связи.

Гамильтониан 1D кристаллической системы с массами атомов  $M$ , координатами  $X_n$  и импульсами  $P_n$ , где  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  нумерующий атомы целочисленный индекс, имеет при учете взаимодействия ближайших соседей следующий вид:

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

$$V(R_{n,n-1}) = (\varepsilon/12) [(a/R_{n,n-1})^{12} - 2(a/R_{n,n-1})^6], \\ R_{n,n-1} = X_n - X_{n-1}.$$

При произвольных смещениях нелинейные динамические уравнения движения атомов имеют следующий вид:

$$M \frac{d^2 X_n}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial X_n} \sum_m V(X_m - X_{m-1}). \quad (3)$$

Введем безразмерные переменные  $x_n = X_n/a$  для координат и  $\tau = t/\tilde{t}$  с константой  $\tilde{t} = (24\varepsilon M^{-1} a^{-2})^{-1/2}$  для времени. Далее, если специально не указано, результаты расчетов в данном разделе приводятся в этой системе безразмерных единиц.

При произвольных смещениях нелинейные динамические уравнения движения атомов имеют в этих единицах следующий вид:

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

Спектр гармонических однофоннных колебаний неограниченного кристалла стандартным образом определяется в предположении малых отклонений  $\delta x_n \ll 1$  от положения равновесия, так что  $x_n - x_{n-1} = 1 + \delta x_n - \delta x_{n-1}$ . Разложение по малым смещениям в правой части (4) приводит к системе линейных уравнений

$$\frac{d^2 \delta x_n}{d\tau^2} = -6 [2\delta x_n - \delta x_{n-1} - \delta x_{n+1}]. \quad (5)$$

Решение этой системы линейных уравнений представляется в виде плоских волн  $\delta x_n = A \exp[i(kn - \omega\tau)]$  с волновым вектором  $k$ , частотой  $\omega$  и формально произвольной амплитудой  $A$ , определяемой в случае внешнего

воздействия соответствующей дополнительной составляющей в правой части (5). Подстановка в (4) дает стандартную дисперсионную зависимость

$$\omega(k) = \sqrt{24} \sin(k/2), \quad (6)$$

несущественно отличающуюся от дисперсионной зависимости для ограниченного кристалла больших размеров.

Поскольку при экспериментах плутоний и уран находятся в прочных оболочках, будем полагать, что концевые атомы кристалла  $n = 1, 2 \dots N$  взаимодействуют с неподвижными атомами оболочки. Будем также полагать, что на одной границе рассматриваемой кристаллической системы при  $n = 1$  производится генерация возбуждений, моделирующая соответствующий температурный нагрев, а на другой границе  $n = N$  производится поглощение энергии. В соответствии с этим к первому подвижному атому  $n = 1$  приложена случайная сила  $F[-\mu + rnd(1)v]$ , где  $F$ ,  $\mu$  и  $v$  определяют максимум и направление приложенной силы,  $rnd(1)$ -программа генерации на компьютере случайных чисел с равномерной плотностью в интервале  $[0,1]$ . При этом уравнение движения для первого атома имеет следующий вид:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = [(x_1)^{-13} - (x_1)^{-7}] - [(x_2 - x_1)^{-13} - (x_2 - x_1)^{-7}] + F[-\mu + rnd(1)v]. \quad (7)$$

В (7) учтено, что первый подвижный атом взаимодействует с неподвижным атомом  $n = 0$  оболочки в начале координат.

Моделируя отвод тепла от кристаллической системы, будем полагать, что подвижный последний атом  $n = N$  находится в поглощающей энергию среде. Это поглощение определяется константой  $\gamma$  затухания колебаний атома  $n = N$  вследствие трения в поглощающей среде. Трение учитывается включением в уравнение движения члена с множителем  $\gamma$ , пропорционального скорости атома. Будем вначале полагать, что последний атом взаимодействует с неподвижным атомом оболочки  $n = N + 1$ . Как физическую модель можно полагать, что атом  $n = N$  имеет заряд одного знака, а атом  $n = N + 1$  оболочки имеет противоположный по знаку заряд [24,25]. При этом поглощение и отвод тепла происходит посредством электромагнитного дипольного излучения. Таким образом, уравнение движения последнего атома имеет вид

$$\frac{d^2x_N}{d\tau^2} = [(x_N - x_{N-1})^{-13} - (x_N - x_{N-1})^{-7}] - [(N + 1 - x_N)^{-13} - (N + 1 - x_N)^{-7}] - \gamma \frac{dx_N}{d\tau}. \quad (8)$$

Все остальные динамические уравнения имеют прежний, указанный выше в (4), вид.

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. В используемом безразмерном представлении для пространственной зависимости температуры  $T_n$  имеем

$$T_n = (v_n^2)_{av}, \quad (9)$$

где  $(v_n^2)_{av}$  в эргодическом подходе среднее по времени значение квадрата скоростей атома  $n$ . Результирующий поток  $Q$  теряемого кристаллической системой тепла определяется, как и для дипольного излучателя [24,25], соотношением

$$Q = \langle Q_N \rangle_{av}, \quad Q_N = (\gamma/2)v_N^2. \quad (10)$$

Для установления стационарного процесса теплопереноса необходим определенный баланс генерируемой энергии на одной границе и поглощаемой энергии на другой границе, т.е. определенное соотношение величин  $F$  и  $\gamma$ . В противном случае, например, при малом  $\gamma$ , в замкнутой кристаллической системе может бесконечно накапливаться полная энергия, а незамкнутая кристаллическая система разрушиться. С целью контроля стационарности кристаллической системы при соответствующих значениях  $F$  и  $\gamma$  определялись зависимости от времени кинетической, потенциальной и суммарной полной энергии системы.

При расчетах полагалось, что в начальный момент времени все атомы находятся в положениях равновесия. На рис. 1 представлена динамическая зависимость от времени смещений атомов в интервале

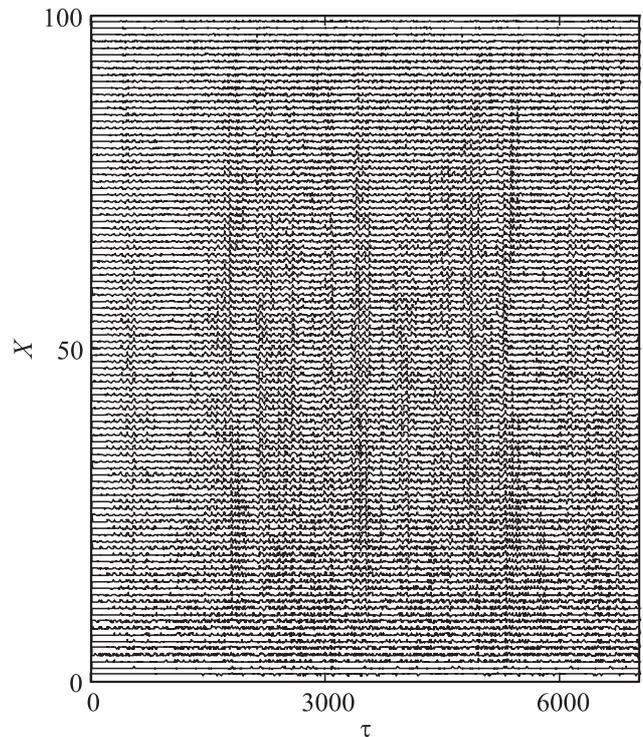
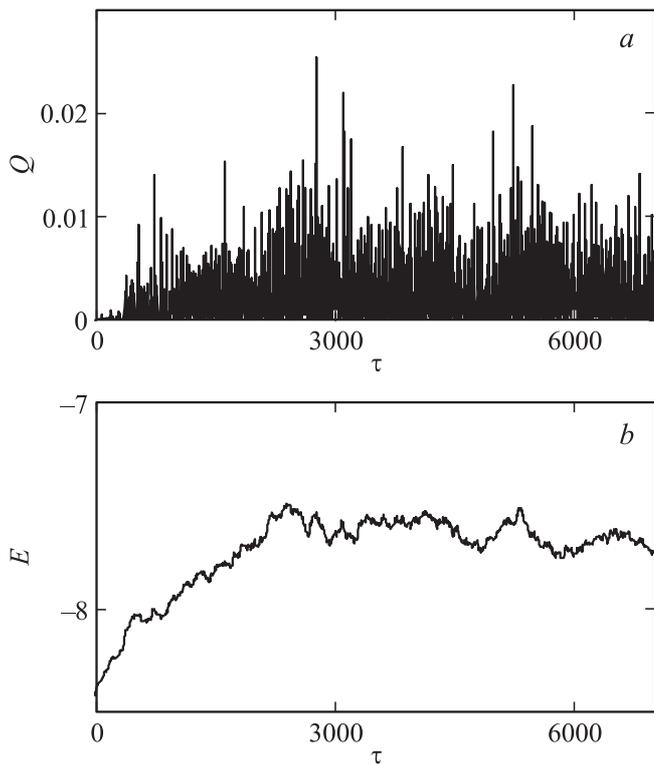


Рис. 1. Зависимости координат атомов от времени, формирующие траектории солитонов.



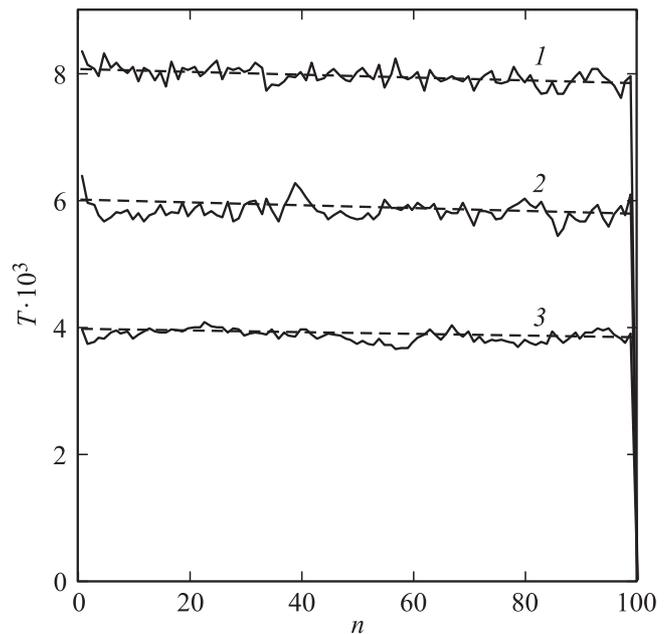
**Рис. 2.** Зависимость потока энергии (а) и полной энергии (б) от времени.

$0 < \tau < T_f = 7 \cdot 10^3$ . Эти зависимости получены при решении системы динамических уравнений с разбиением периода  $T_f$  на  $M_f = 1.59 \cdot 10^5$  интервалов. При этом параметры  $F = 0.69$ ,  $\mu = 0.5$ ,  $\nu = 1$  и  $\gamma = 60$ . Вначале до момента  $\tau = 2.5 \cdot 10^3$  виден стартовый переходный процесс, после которого устанавливается стационарное состояние. В виде почти вертикальных полос видны фронты солитонов, стартующих от нижней границы. Эти солитоны, как это наблюдалось и ранее в [24,25], неупруго рассеиваются на верхней границе с отдачей части энергии поглощающей среде и возвращаются обратно в кристалл, многократно упруго и неупруго рассеиваясь на других солитонах. Фактически наблюдается перенос энергии солитонами как в прямом направлении, так и в обратном с соответствующим дисбалансом потоков энергии. В данной работе с целью концентрации на вычислении результирующего потока тепла, градиента температуры и результирующего КТ, сравниваемого с экспериментальными данными, не проводится, как это, например, было сделано в [24–26], подробное рассмотрение динамических зависимостей с детальным анализом достаточно сложной последовательности упругих и неупругих актов рассеяния солитонов.

На рис. 2,а приведена зависимость потока энергии  $Q$  от времени, полученная при представленной на рис. 1 динамике генерации солитонов. В этой зависимости виден ряд резких пиков, соответствующих на рис. 1 фронтам солитонов. Аналогичным образом в представленной

на рис. 2,б зависимости полной энергии от времени наблюдаются локальные максимумы, совпадающие по времени с этими пиками. Из сравнения рис. 1 и рис. 2 видно, что, как и в [24,25], присутствует солитонный стакато-эффект, вполне аналогичный эффекту дробового шума в радиоэлектронике. Дробовый эффект ранее подтвердил дискретность заряда электрона-частицы, и для солитонов этот же эффект подтверждает движение солитона как квазичастицы, что согласуется с современным представлением элементарных частиц как солитонов. Отметим, что в [24,25] для UN наблюдались более резкие солитонные пики полной энергии вследствие присутствия более легкой компоненты азота. Отметим также, что некоторые полосы на рис. 1, не имеющие совпадающих по времени пиков потока на рис. 2, представляют „глубинные“ солитоны, генерированные при неупругом рассеянии в середине кристалла.

Динамическим зависимостям на рис. 1,2 соответствует определенная пространственная зависимость температуры (ПЗТ). Для различных значений  $F$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  и  $\gamma$  и соответственно температур эти ПЗТ естественно различны. На рис. 3 сплошными линиями представлены три типичных ПЗТ при различных наборах параметров  $F$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ , и  $\nu$ . ПЗТ 1 соответствует динамическим зависимостям, представленным на рис. 1. ПЗТ 2 на рис. 3 получена при значениях  $F = 0.55$ ,  $\gamma = 63$ ,  $\mu = 0.5$ ,  $\nu = 1$ . ПЗТ 3 получена при значениях  $F = 0.43$ ,  $\gamma = 0.56$ ,  $\mu = 0.5$ ,  $\nu = 1$ . Последним двум наборам  $F$  и  $\gamma$  соответствуют такие же по общему виду динамические зависимости, что и представленные на рис. 1,2. Видно, что в данном подходе, как и в [23–25], температуры



**Рис. 3.** Пространственные зависимости температуры при различной интенсивности генерации.  $F$ : 1 — 0.69, 2 — 0.55, 3 — 0.43.

вблизи обеих границ резко меняются, однако в середине имеют линейную зависимость. На рис. 3 штриховыми линиями представлены аппроксимирующие  $T_n$  линейные зависимости, по которым определяется температура и градиент температуры на границе, где производится отбор тепла. Для трех представленных на рис. 3 аппроксимирующих прямых в безразмерном представлении температуры на поглощающей границе последовательно равны  $7.9 \cdot 10^{-3}$ ,  $5.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.2 \cdot 10^{-3}$ . Потоки тепла  $Q$  соответственно равны  $7.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $5.2 \cdot 10^{-4}$  и  $2.8 \cdot 10^{-4}$ .

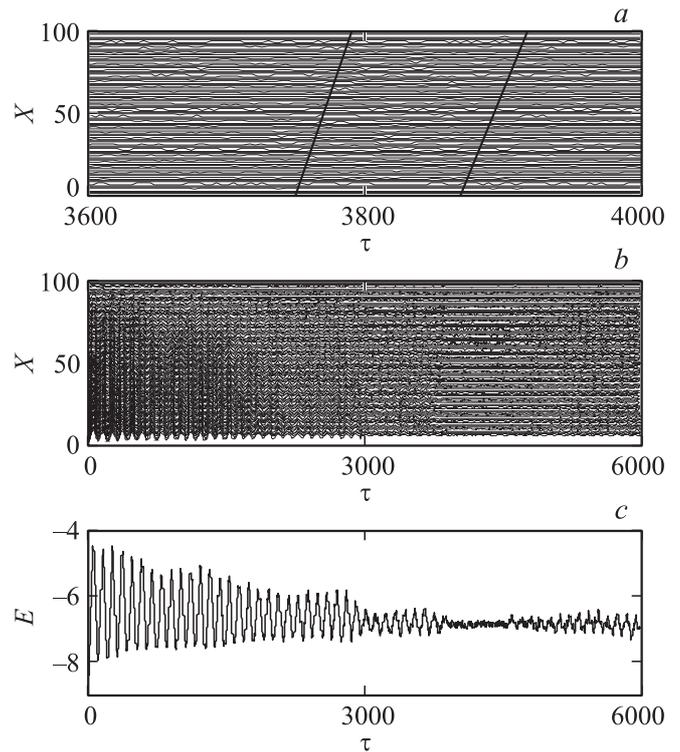
В соответствии с законом Фурье безразмерное значение КТ  $\kappa$  определяется следующим образом:

$$\kappa = -Q/(\nabla T_m)_{m=N}. \quad (11)$$

Для трех представленных на рис. 3 аппроксимирующих прямых КТ (11) соответственно равны 391, 261, 191. Последующий переход к реальным физическим величинам с различными для различных материалов базовыми параметрами позволяет сравнить расчетные ТЗКТ с экспериментальными зависимостями.

Представляет интерес вопрос о том, какие именно солитоны осуществляют перенос тепла — сверхзвуковые солитоны сжатия или дозвуковые солитоны разрежения, бризеры сжатия или разрежения и т.д. Ранее в [27] было показано, что при определенном способе генерации при увеличении амплитуды колебаний дисперсионная фононная кривая расщепляется на две ветви — сверхзвуковых солитонов сжатия выше фононной дисперсионной кривой с отрицательным отклонением от линейной зависимости, как и при решении нелинейного уравнения Кортевега–де Вриза, и дозвуковых солитонов разрежения ниже этой кривой. Отметим, что при потенциале Тода возможна генерация только солитонов сжатия с положительным отклонением дисперсионной зависимости и невозможна генерация солитонов разрежения [12]. По периодам стационарного состояния  $T_f^{(s)}$  с применением быстрого Фурье преобразования стандартным способом при различных параметрах  $\mu$  и  $\nu$ , определяющих тип возбуждаемых солитонов, проводился расчет спектральной плотности  $D$  в фазовой плоскости волновой вектор  $k$  — частота  $\omega$ . Расчеты показали, что при различных параметрах  $\mu > 0$ ,  $\nu > 0$ , в том числе использованных для рис. 1–3, в спектре присутствуют только дозвуковые солитоны разрежения. При значениях параметров  $\mu = 0$ ,  $\nu < 0$  наблюдались такие же, как на рис. 1, 2, динамические зависимости координат, потока энергии и полной энергии. При этом в спектрах также наблюдались только дозвуковые солитоны разрежения. Расчеты ПЗКТ проводились и при генерации с параметрами  $\mu = 0$ ,  $\nu > 0$ , при которых осуществляется генерация сверхзвуковых солитонов сжатия. Эти солитоны также наблюдались в спектрах.

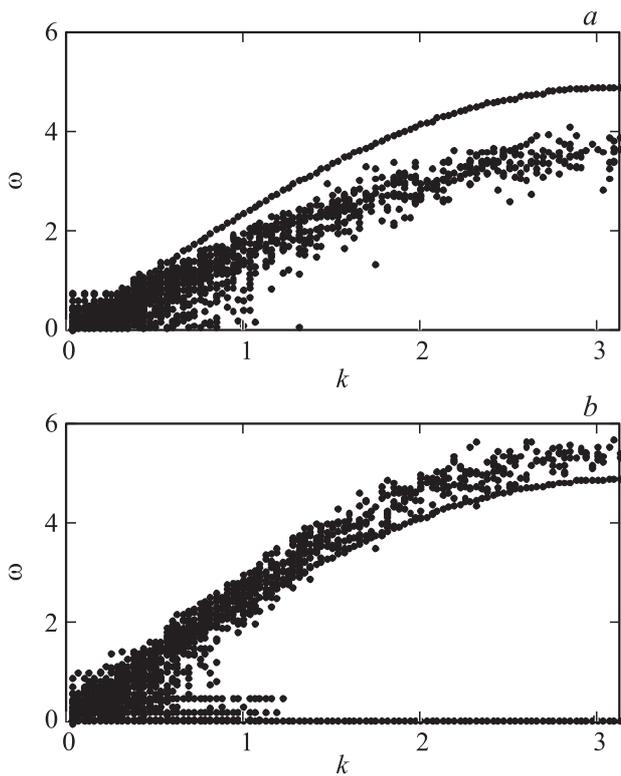
На рис. 4, *a* в большом масштабе приведен участок аналогичной рис. 1 динамической зависимости в интервале времени  $3600 < \tau < 4000$ , полученной при значениях параметров  $F = 0.57$ ,  $\gamma = 68$ ,  $\mu = 0$ ,  $\nu = -1$ . Видно



**Рис. 4.** Зависимость координат атомов от времени при генерации дозвуковых солитонов разрежения (*a*). Зависимости от времени координат атомов (*b*) и полной энергии (*c*) при генерации сверхзвуковых солитонов сжатия.

типичное смещение в зависимостях координат атомов от времени, визуализирующее равномерное движение солитонов как квазичастиц. Двумя сплошными наклонными линиями выделены траектории двух солитонов, стартующих в моменты времени  $\tau_1 = 3750$  и  $\tau_2 = 3870$ . По наклону прямых определяются скорости солитонов, равные соответственно  $v_1 = 2.4$  и  $v_2 = 2$ . Эти значения скоростей вполне согласуются с результатами проведенного спектрального анализа колебаний.

На рис. 4, *b, c* представлены динамические зависимости от времени смещений атомов (рис. 4, *b*) и полной энергии (рис. 4, *c*) при генерации с параметрами  $F = 1$ ,  $\mu = 0$ ,  $\nu = 1$ ,  $\gamma = 70$  солитонов сжатия. Видно, что зависимости, представленные на рис. 4, *b, c*, существенно отличаются от представленных на рис. 1–3, 4, *a* зависимостей. На рис. 4, *b* видно, что первый подвижный атом существенно удаляется от атома оболочки, и его колебания имеют типично нелинейный пилообразный характер с участками свободного равномерного движения. Отличительной чертой динамики, видной на рис. 4, *b, c*, является „замирание“ колебаний и почти постоянная полная энергия в интервале  $4 \cdot 10^3 < \tau < 5 \cdot 10^3$  с последующими колебаниями и „замираниями“. Особенности такого поведения рассматривались ранее в [28]. Непредставленная зависимость потока энергии от времени имеет визуально тот же тип, что и на рис. 2.



**Рис. 5.** Дисперсионная зависимость фононов и размытая дисперсионная полоса дозвуковых солитонов разрежения (а). Дисперсионная зависимость фононов и размытая дисперсионная полоса сверхзвуковых солитонов сжатия (b).

На рис. 5 представлена фазовая плоскость, на которой набором точек приведена проекция высшей части „хребтов“ двумерной зависимости  $D(k, \omega)$ , позволяющая выделить дисперсионные зависимости различных нелинейных мод. Дисперсионная кривая (6) представлена на рис. 5, а отдельной верхней пунктирной линией. Ниже этой кривой видна размытая дисперсионная полоса солитонов. По отношению к фоновой ветви эта полоса имеет меньшую скорость  $d\omega/dk$  и отвечает дозвуковым солитонам разрежения. Поскольку реальная скорость звука зависит от температуры, возможно часто используемое в феноменологическом „квазифонном“ подходе выделение „срединной“ кривой в указанной на рис. 5, а размытой полосе с введением эвристической зависимости частоты от температуры. При этом необходимо и альтернативное к принятому в данной работе варианту определение „звуковой“ „дозвуковой“ и „сверхзвуковой“ скорости уже относительно этой „срединной“ кривой. По рис. 5, а определяется фазовая скорость солитонов разрежения при малых частотах и волновых векторах в интервале  $v_s = 2-2.4$ , близкая к указанным скоростям на рис. 4, а.

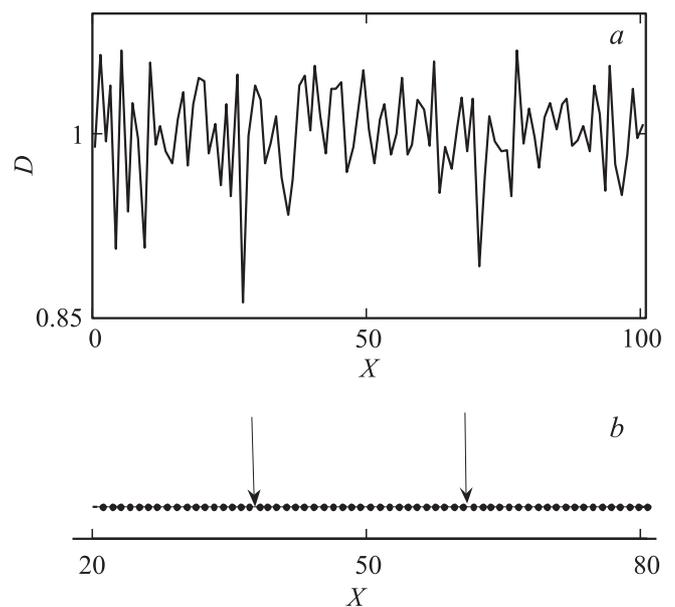
Рис. 5, b представляет ту же фазовую плоскость, что и рис. 5, а, для динамических зависимостей, представленных на рис. 4, b, c при генерации солитонов сжатия. Отличительной особенностью рис. 5, b является появ-

ление в спектральной плотности над фоновой ветвью дисперсионной полосы сверхзвуковых солитонов сжатия с уменьшающейся фазовой скоростью при увеличении волнового вектора, как и для решения уравнения типа Кортевега–де Вриза.

При параметрах  $\mu$  и  $\nu$ , отвечающих рис. 1, 2, спектральная плотность имеет тот же вид, что и на рис. 5, а, без сверхзвуковой солитонной ветви сжатия. Для подтверждения проводились расчеты пространственно-временной зависимости микроплотности  $\rho_n(\tau)$  от координаты центра интервала  $r_n(\tau)$  между атомами  $n$  и  $n - 1$

$$\rho_n(\tau) = (x_n - x_{n-1})^{-1}, \quad r_n(\tau) = 0.5(x_n + x_{n-1}). \quad (12)$$

По набору этих данных изготовлен видеоклип, демонстрирующий, как во времени развивается переходный процесс и затем устанавливается равновесное состояние с движущимися в обоих направлениях солитонами. На рис. 6, а представлен один из стоп-кадров этого видеоклипа. Видно, что преобладают отрицательные пики разрежения с микроплотностью  $\rho_n(\tau) < 1$ , меньшей единичной равновесной микроплотности. Таким образом, и эти данные указывают, что перенос энергии осуществляется, в основном, солитонами разрежения. На рис. 6, b жирными точками представлены соответствующие этому стоп-кадру позиции атомов в кристалле и стрелками указаны позиции наибольшего разрежения. Просмотры таких видеоклипов, полученных при различных температурах и способах генерации, показали, что в областях температур определенных мартенситных фаз осуществляется устойчивая фрагментация кристалла, видоизменяющаяся в областях фазовых переходов.



**Рис. 6.** Стоп-кадр зависимости микроплотности от координат (а) и позиций атомов с указанием мест наибольшего разрежения (b).

### 3. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности плутония и урана

При переходе к реальным физическим величинам и определению КТ в 3D-кристаллах в физических единицах ограничимся минимально возможным числом базовых параметров. Будем полагать, что система параллельных 1D-кристаллов составляет кубический кристалл с постоянной решетки  $a_u$  при индексе  $u$ , фиксирующем конкретный материал плутоний Pu или уран U. При этом на каждый 1D-кристалл в ортогональном сечении приходится площадь  $a_u^2$ . Соответственно необходимо поток в 1D-кристалле разделить на эту площадь. При этом размерный КТ  $\kappa_u$  связан с безразмерным  $\kappa$  в (11) соотношением

$$\kappa_u = \kappa \left( \frac{k_B}{a_u t_u} 3.27 \times 10^{-18} \text{ s} \right), \quad t_u = a_u (M_u / 24 \varepsilon_u)^{1/2}, \quad (13)$$

где  $t_u$  соответствует  $\tilde{t}$ . Реальные 3D кристаллы плутония и урана имеют кристаллические решетки определенных симметрий с тремя известными пространственными параметрами решетки  $a_{1,2,3}$ . Для упрощения расчетов как параметры  $a_u$  используются средние по этим значениям величины  $a_{Pu} = 7.32 \text{ \AA}$ ,  $a_U = 4.57 \text{ \AA}$  и массы  $M_{Pu} = 244 \text{ amu}$ ,  $M_U = 238 \text{ amu}$ . Сопоставление экспериментальных данных [1–6,15] по спектрам однофононных колебаний плутония и урана с (6) определяет параметры  $\varepsilon_{Pu} = 7.5 \text{ eV}$  и  $\varepsilon_U = 11 \text{ eV}$ . Температура в градусах Цельсия определяется по температуре  $T_a$  аппроксимирующей прямой у поглощающей тепло границы на рис. 3 следующим образом:

$$T_{Pu} = \varepsilon_{Pu} T_a 1.16 \times 10^4 (\text{°C}) - 273 (\text{°C}),$$

$$T_U = \varepsilon_U T_a 1.16 \times 10^4 (\text{°C}) - 273 (\text{°C}), \quad (14)$$

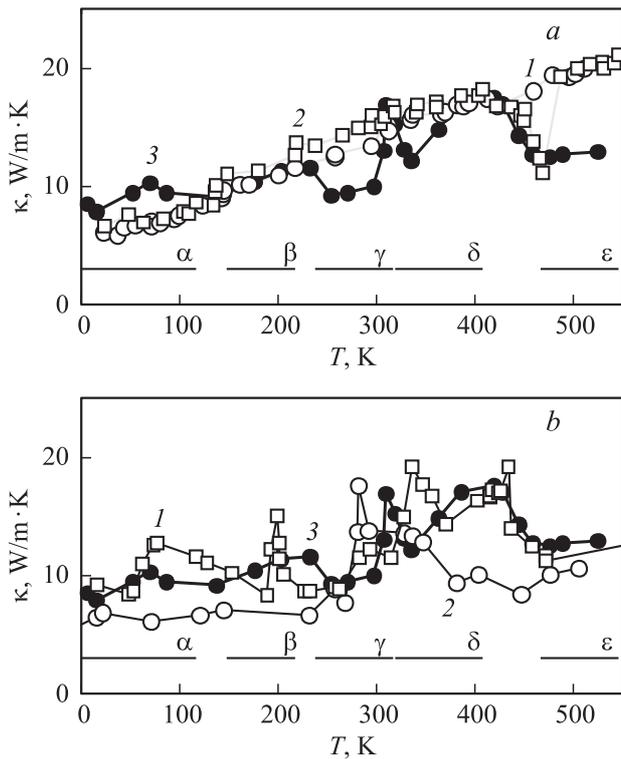
где  $\varepsilon_{Pu,U}$  представлены в eV. Трех рассмотренным выше случаям генерации с представленными на рис. 3 ПЗТ 1–3 отвечают следующие три пары значений температур и соответствующих КТ плутония: 1) 410°С, 17.5 W/m·K, 2) 232°С, 11.5 W/m·K, 3) 7.4°С, 8.4 W/m·K. Аналогичным образом находятся три пары значений температур и соответствующих КТ урана: 1) 729°С, 54.3 W/m·K, 2) 468°С, 36.2 W/m·K, 3) 138°С, 26.6 W/m·K. Аналогичным образом были получены данные для последовательного ряда температур в диапазонах 0°С <  $T$  < 500°С для плутония и 0°С <  $T$  < 900°С для урана, т.е. для тех температурных диапазонов, для которых имеются экспериментальные данные по ТЗКТ.

На рис. 7 для плутония представлены экспериментальные и полученные ТЗКТ с физическими размерностями КТ и температуры. Кривые 1 и 2 на рис. 7,а представляют результаты экспериментальных исследований теплопроводности на двух образцах плутония [1].

Кривая 3 представляет результаты проведенных расчетов. Наблюдается вполне приемлемое общее численное согласование экспериментальных и расчетных данных. Однако, что более интересно и важно, наблюдается согласование и тонкой структуры экспериментальных и теоретических ТЗКТ. На эксперименте при температуре примерно 400°С наблюдается максимум и последующий провал в этой зависимости. На расчетной кривой также наблюдается максимум в этой зависимости с  $\kappa_{Pu} = 17.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  при температуре 415°С, которой отвечают рис. 1,2 и верхняя кривая 1 на рис. 3. На эксперименте в области 310°С особенно заметно для образца, представленного на рис. 7,а кривой 1, наблюдается резкий подъем КТ, и в этой же области наблюдается второй расчетный максимум. На экспериментальных данных, по крайней мере, для образца, представленного квадратами, наблюдается третий максимум при температуре 220°С. На расчетных данных при близкой температуре 232°С также наблюдается третий, меньший максимум при температуре 232°С с КТ 11.5 W/m·K, и это отвечает кривой 2 на рис. 3. Наконец, при температуре 70°С на эксперименте для того же образца наблюдается слабый четвертый максимум. В расчетных данных также наблюдается близкий небольшой максимум с  $\kappa_{Pu} = 10.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  при 70°С. Наблюдаемый на экспериментальных данных подъем КТ при температурах вблизи самого верхнего предела, указанного на рис. 7, также может быть в рамках данного подхода исследован при соответствующем расширении области температур.

Наиболее важным представляется то обстоятельство, что указанные максимумы ТЗКТ могут быть связаны с микродинамикой образования аллотропных мартенситных фазовых переходов в плутонии. Внизу рис. 7,а,б отдельными горизонтальными линиями представлены диапазоны температур, в пределах которых существуют различные мартенситные фазы плутония [1]. На рис. 7,а,б  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$  поставлены у верхних границ температурных интервалов, в пределах которых плутоний находится в соответствующих фазах. В промежутках между этими интервалами наблюдаются смешанные фазы  $\alpha - \beta$ ,  $\beta - \gamma$  и т.д. [1]. Верхняя граница диапазона  $\gamma$ -фазы и нижняя граница диапазона  $\delta$ -фазы отличаются на 3 градуса. Для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз вполне заметно совпадение позиций экспериментальных и расчетных максимумов КТ с верхними температурными границами фазовых диапазонов.

Отметим одно важное обстоятельство. Из всех указанных четырех максимумов ТЗКТ только второй максимум при температуре 315°С имеет отличающуюся от других максимумов форму и наименьшую ширину. Примерно при этой же температуре на чрезвычайно узком и не представленном из-за этого на рис. 7 интервале в 4 градуса происходит мартенситный переход от  $\gamma$ -фазы к  $\delta$ -фазе. Такое совпадение положения пика в ТЗКТ и температуры мартенситного перехода подтверждает заключение о том, что микродинамика мартенситных



**Рис. 7.** Экспериментальные температурные зависимости 1, 2 из [1] и расчетная температурная зависимость 3 коэффициента теплопроводности  $\kappa$  при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения (a). Расчетные зависимости коэффициента теплопроводности при раздельной генерации солитонов разрежения 1, сжатия 2 и комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения 3 (b).

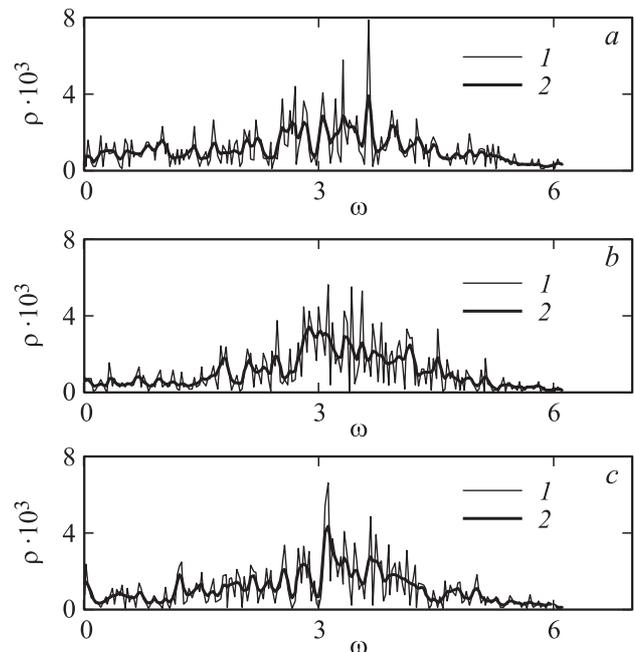
фазовых переходов определяется в первую очередь нелинейными волнами солитонного типа.

На рис. 7, b кривая 1 представляет ТЗКТ при преимущественной генерации дозвуковых солитонов разрежения с  $\mu = 0, \nu < 0$ , кривая 2 — ТЗКТ при преимущественной генерации сверхзвуковых солитонов сжатия с  $\mu = 0, \nu > 0$ . Кривая 3 представляет ту же, что и на рис. 7, a, кривую ТЗКТ, что дает возможность сравнения с экспериментальными зависимостями рис. 7, a. Ясно, что вследствие нелинейности вклады в теплопроводность солитонов сжатия и разрежения неаддитивны. Однако рис. 7, b демонстрирует, что ТЗКТ при преимущественной генерации солитонов разрежения и численно, и по тонкой структуре локальных максимумов, также расположенных у границ мартенситных фаз, близка к ТЗКТ при общих параметрах  $\mu > 0, \nu > 0$ . В то же время ТЗКТ, имеющая только один из двух заметный локальный максимум при преимущественной генерации солитонов сжатия, имеет и меньшее численное значение.

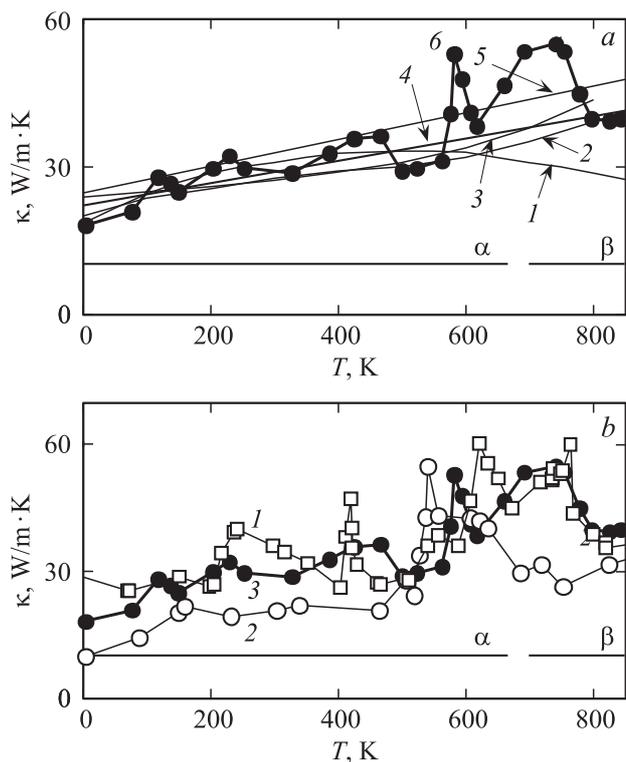
Приведенные совпадения положений локальных максимумов ТЗКТ и температур фазовых переходов указывают на то, что, возможно, появление различных фаз связано с радикальным трансформированием микродинамики механизма переноса энергии при критиче-

ских температурах. Например, включением в перенос при повышении температуры и амплитуды колебаний в дополнение к одnogорбым солитонам и обнаруженных в [10] двугорбых бисолитонов, а в квантовомеханическом подходе — связанных бифононов, трифононов и т.д. Поскольку существует определенная связь между динамическими уравнениями с солитонными решениями и уравнениями квантовой механики [11], аналогом может быть эффект [29] типа квантово-механического эффекта Рамзауэра, при котором рассеяние электронов на газе полностью отсутствует при совпадении длины волны электронов с межатомным расстоянием в газе. Изменение кристаллографической симметрии при мартенситных переходах в 3D-кристаллах может быть при этом вторичным следствием, поскольку в данном рассмотренном случае не включались какие-либо особые элементы симметрии.

Для выяснения физического смысла происходящих изменений в микродинике при мартенситном фазовом переходе на рис. 8 в безразмерных единицах представлены зависимости спектральной плотности на границе зоны Бриллюэна. Рис. 8, a, b, c получены при трех различных повышающихся температурах 417°C, 437°C и 457°C с соответствующими понижающимися величинами  $\kappa T$  17.2 W/m·K, 13.9 W/m·K и 11.3 W/m·K непосредственно вблизи фазового перехода из  $\delta$ -фазы в  $\epsilon$ -фазу там, где  $\kappa T$  на рис. 7 имеет максимальное значение и затем резко уменьшается. На рис. 8 тонкими сплошными линиями 1 представлена быстро осциллиру-



**Рис. 8.** Спектральные плотности на границе зоны Бриллюэна при  $T = 417^\circ\text{C}$  (a),  $T = 437^\circ\text{C}$  (b) и  $T = 457^\circ\text{C}$  (c) с последовательным увеличением высокочастотного крыла. 1 — спектральная плотность, 2 — сглаженная спектральная плотность.



**Рис. 9.** Экспериментальные температурные зависимости 1–5 из [2–6] и расчетные температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa$  при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения (а). Расчетные зависимости коэффициента теплопроводности при раздельной генерации солитонов разрежения 1, разрежения 2 и комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения 3 (б).

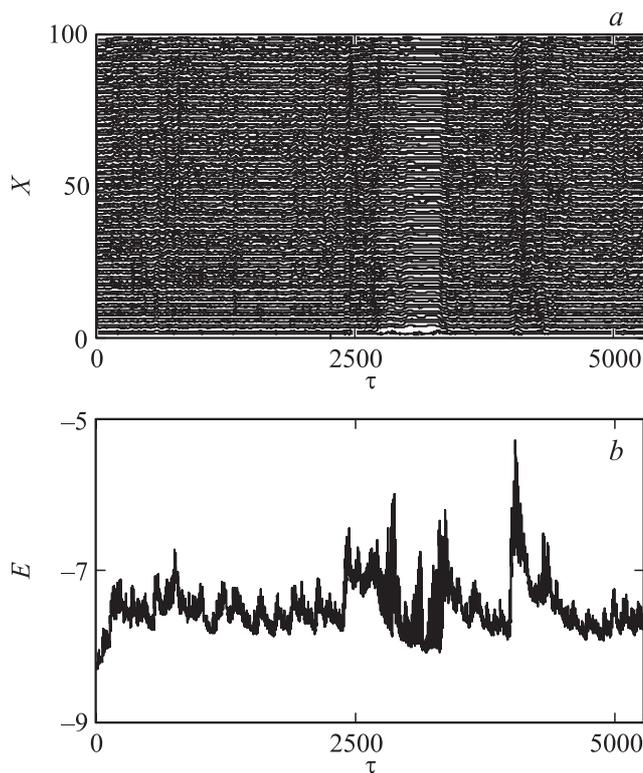
ющая спектральная плотность, а жирными сплошными линиями 2 — сглаженная плотность. На рис. 8, а видно, что левое низкочастотное крыло максимума существенно превышает правое высокочастотное крыло этого максимума. При увеличении температуры и переходе к рис. 8, б ранее одиночный спектральный максимум расщепляется на два меньших максимума примерно одинаковой амплитуды, и правое высокочастотное крыло существенно превышает левое низкочастотное крыло. При еще более высокой температуре левый максимум рис. 8, б становится на рис. 8, с основным единственным максимумом, смещенным относительно максимума на рис. 8, а в низкочастотную область, и левое крыло ниже правого крыла. В совокупности все рис. 8, а, б, с указывают на то, что при этом фазовом переходе при увеличении температуры возрастает, „возгорается“ высокочастотная часть, в то время как частотный интервал квазифононов смещается в область низких частот. Заметим, что в экспериментальной работе [14] солитон появился при повышении температуры именно в высокочастотной области, в то время когда максимумы квазифононов сместились в низкочастотную область.

На рис. 9 представлены ТЗКТ для урана в области температур 0–850°С при различных вариантах генера-

ции. На рис. 9, а кривые 1–5 представляют экспериментальные результаты [2–6]. Кривая 6 представляет так же, как и на рис. 7, ТЗКТ при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения. Видно, что экспериментальные результаты разных авторов отличаются не только численно, но и по форме функциональной зависимости. Видно, что кривая 1 имеет максимум, кривые 2, 3 имеют перегибы и это может указывать на скрытое структурирование температурной зависимости. Кривые 4, 5 получены с использованием эвристического описания результатов линейными зависимостями. Видно, что численное согласование полученной ТЗКТ и экспериментальных зависимостей вполне удовлетворительное. Последующие экспериментальные исследования в этой области температур, возможно, обнаружат указанную тонкую структуру.

Верхний край температурного диапазона  $\alpha$ -фазы урана находится при температуре 668°С. На рис. 9, а видно, что эта верхняя граница расположена в области наибольших третьего и четвертого максимумов расчетной ТЗКТ. Таким образом, для урана наблюдается та же тенденция совпадения температур мартенситных фазовых переходов и максимумов ТЗКТ, как и для плутония. На рис. 9, б, аналогичном рис. 7, б, кривая 1 представляет ТЗКТ для варианта с преимущественной генерацией солитонов разрежения. Кривая 2 представляет ТЗКТ для варианта с преимущественной генерацией солитонов сжатия, кривая 3 та же, что и на рис. 9, а — ТЗКТ при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения. Тонкая структура ТЗКТ урана вследствие идентичности в безразмерном представлении подобна ТЗКТ для плутония. При этом следует отметить, что диапазон физических температур для урана смещен относительно плутония в область низких температур. Поэтому на рис. 9 в области низких температур присутствуют особенности ТЗКТ, находящиеся на продолжении рис. 7 в область отрицательных температур.

Отметим, что вследствие нелинейности колебаний вклады в теплопроводность солитонов сжатия и разрежения, взаимодействующих сложным образом при основном варианте генерации, априорно неаддитивны. Поэтому сложение ТЗКТ плутония и урана для второго и третьего варианта генерации и сравнение с ТЗКТ при первом варианте генерации имеет только ориентирующий характер. В [26] показано, что при определенных условиях неупругое рассеяние солитонов сжатия и разрежения приводит к генерации зародышей новой фазы. В данном случае для плутония и урана в исследуемой области температур при фрагментировании происходит образование зародышей с последующим развитием мартенситных фазовых переходов. Вместе с тем полученные результаты демонстрируют, что, в основном, теплопроводность определяется дозвуковыми солитонами разрежения. В связи с этим представляется необходимым в последующем детальное исследование сечений процессов упругого и неупругого рассеяния солитонов сжатия и разрежения.

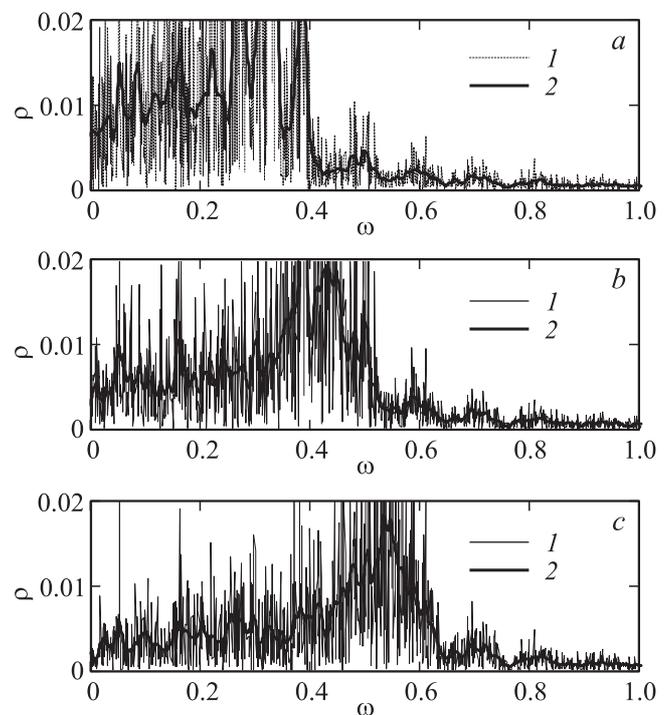


**Рис. 10.** Динамические зависимости координат атомов (а) и полной энергии (b) от времени в кристалле без оболочки, демонстрирующие раннюю стадию фазового перехода в жидкую фазу с образованием вакансий и пор.

Тенденция возрастания КТ урана при увеличении температуры совпадает у расчетной кривой и экспериментальных кривых 1–5. Вместе с тем на экспериментальной кривой 1 наблюдалось снижение КТ при росте температуры. Для объяснения возможного радикального уменьшения КТ при высоких температурах был рассмотрен вариант генерации преимущественно солитонов разрежения при тех же значениях  $\mu = 0$ ,  $\nu = -1$ ,  $F = 1.9$ ,  $\gamma = 5.3$ , но без ограничивающего объем кристалла неподвижного конечного атома  $n = N + 1$ . При этом ТЗКТ действительно имеет немонотонное поведение с максимумом типа экспериментальной кривой 1 на рис. 9, а. На рис. 10 в безразмерных единицах представлена характерная для этого варианта динамическая зависимость от времени смещений атомов (рис. 10, а) и полной энергии (рис. 10, b), демонстрирующие раннюю стадию фазового перехода в жидкую фазу с образованием вакансий при  $\tau = 4.1 \cdot 10^3$  и пор при  $\tau = 3 \cdot 10^3$ .

Косвенное подтверждение участия нелинейных связанных колебаний типа бисолитонов или бифононов в теплопроводности было получено при исследовании нефиксируемого визуально на рис. 4, b распределения спектральной плотности по частоте при фиксированном волновом векторе в различных точках зоны Бриллюэна. На рис. 11 в безразмерных единицах приведены три таких распределения при волновых векторах

$k = 0.56\pi$  (а),  $k = 0.78\pi$  (b) и  $k = \pi$  (с) при генерации с  $F = 0.35$ ,  $\gamma = 35$ ,  $\mu = 0$  и  $\nu = -1$ . На каждом рисунке кривой 1 представлена полученная при расчетах спектральная плотность, кривой 2 — соответствующая сглаженная кривая. При этом температуры и КТ для плутония  $T_{Pu} = -36.7^\circ\text{C}$ ,  $\kappa_{Pu} = 8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , а для урана  $T_U = 73^\circ\text{C}$ ,  $\kappa_U = 25 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ . На рис. 11, а видно, что на высокочастотном крыле спектральной плотности справа от основного максимума выше полосы квазифононов при  $\omega = 0.4$  в сглаженной кривой присутствует серия примерно равноотстоящих гладких максимумов. Амплитуды этих максимумов уменьшаются при увеличении частоты. Основная не сглаженная кривая проявляется рядом узких пиков на этих максимумах. При увеличении волнового вектора вся эта серия на рис. 11, b, c вместе с основным максимумом смещается в высокочастотную область. Представленная на рис. 11 спектральная плотность совершенно аналогична наблюдавшимся экспериментально спектрам колебаний гидридов металлов [14], в которых над основной частотой зоны колебаний водорода 150 meV наблюдались высшие кратные обертоны с минимальным 5-м обертоном на максимальной энергии 750 meV, совпадающей с энергией барьера в феноменологическом коэффициенте диффузии водорода. Аналогичные спектры наблюдались и в [13], и в ИК-области в ряде других работ [16]. При этом на размытых низких максимумах несвязанных 2,3-х фононных



**Рис. 11.** Распределения спектральной плотности по частоте при волновых векторах  $k = 0.56\pi$  (а),  $k = 0.78\pi$  (b) и  $k = \pi$  (с), демонстрирующие тонкую структуру квазифононного, квазитрифононного и т.д. типа. 1 — спектральная плотность, 2 — сглаженная спектральная плотность.

состояний экспериментально наблюдались дополнительные чрезвычайно высокие и узкие резонансные линии, спектрально представляющие связанные бифононы и трифононы. В рамках квантового подхода применительно к акустическим колебаниям возможность генерации таких связанных состояний была обнаружена в [30]. Отметим, что тонкая структура спектров существенно усложняется при увеличении кратности обертона и температуры. В данном случае для лучшей демонстрации обертонов на рис. 11 генерация проводилась при низкой температуре. В [8,16] показано, что связанные колебательные состояния гораздо более чувствительны к наличию дефектов, чем несвязанные. Поэтому при повышении температуры и подходе к мартенситным фазовым переходам именно спектры связанных состояний выше полосы квазифононов в первую очередь будут модифицироваться. В связи с этим представляется необходимым последующее исследование этих спектральных особенностей с использованием специальных методик, направленных на фиксацию именно связанных многофононных колебаний.

#### 4. Заключение

Представлены результаты исследования солитонной микродинамики теплопереноса в одноатомных кристаллах  $Pu$  и  $U$ . При расчетах использовался потенциал Леннарда–Джонса межатомного взаимодействия с необходимыми при высоких температурах точными асимптотиками при предельных межатомных расстояниях. Полученные в безразмерном представлении результаты могут непосредственно применяться к другим одноатомным материалам того же типа при использовании соответствующих этим материалам численных параметров потенциалов и массовых чисел. Определены дисперсионные характеристики гармонических однофононных колебаний с предельно малой амплитудой.

Приводятся результаты решения системы нелинейных динамических уравнений для атомных колебаний 1D-кристалла при стохастической генерации возбуждений на одной границе, моделирующей локальный температурный нагрев, и удаленном поглощении энергии на другой границе. При этом полагается, что размер кристалла, как и на экспериментах, фиксируется неподвижными атомами оболочки. С использованием полученных решений определяется температурная зависимость коэффициента теплопроводности в 3D кристаллах  $Pu$  с коэффициентом теплопроводности в диапазоне  $5\text{--}20\text{ W/m}\cdot\text{K}$  в интервале температур  $0\text{--}500^\circ\text{C}$  и  $U$  в диапазоне  $20\text{--}50\text{ W/m}\cdot\text{K}$  в интервале  $0\text{--}900^\circ\text{C}$ . Эти температурные зависимости вблизи границ мартенситных фазовых переходов имеют локальные максимумы, связанные с генерацией переносящих энергию дозвуковых солитонов разрежения и сверхзвуковых солитонов сжатия. Помимо удовлетворительного численного согласования экспериментальных и представленных результатов, отмечается

аналогия, а в некоторых случаях и совпадение тонкой структуры расчетной и экспериментальной температурной зависимости коэффициентов теплопроводности. Позиции локальных максимумов температурной зависимости коэффициента теплопроводности совпадают с температурами фазовых мартенситных переходов в  $Pu$  и  $U$ .

Спектральный Фурье-анализ показал, что в фазовой плоскости проявляются в основном дозвуковые солитоны разрежения. Представлены необходимые для объяснения малого вклада солитонов сжатия результаты при различных методах генерации колебаний, возбуждающих преимущественно солитоны сжатия или солитоны разрежения. Сравнение показывает, что коэффициент теплопроводности в случае преимущественной генерации солитонов сжатия меньше, чем при преимущественной генерации солитонов разрежения. Поскольку в силу нелинейности колебаний вклады солитонов сжатия и разрежения неаддитивны, это указывает на неупругое рассеяние или взаимную аннигиляцию солитонов сжатия и разрежения. В спектральной плотности на высокочастотных крыльях наблюдались серии обертонов возрастающей кратности с квазибифононными пиками. На границе зоны Бриллюэна при мартенситном переходе к высокотемпературной фазе наблюдалось фиксированное экспериментально при обнаружении солитона развитие высокочастотного крыла, смещающегося в низкочастотную область максимума спектральной плотности. Представлены результаты расчетов для кристаллов без фиксированной границы. Наблюдалось образование вакансий и пор — зародышей новой фазы с меньшей плотностью.

#### Список литературы

- [1] С.А. Alexander, Van E. Wood. *J. Appl. Phys.* **103**, 063 704 (2008).
- [2] А.А. Александров, К.А. Орлов, В.Ф. Очков. Свойства и процессы рабочих тел и материалов атомной энергетики. Изд-во МЭИ, М. (2012). 224 с.
- [3] Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, А.И. Каштанов, Т.С. Меньшикова. *Высокотемпературное ядерное топливо*. Атомиздат, М. (1978). 432 с.
- [4] *Materials for Nuclear Reactors* / Eds A.V. McIntosh, T.J. Heal. (1986). 200 p.
- [5] В.С. Чиркин. *Теплофизические свойства материалов ядерной техники*. Атомиздат, М. (1966). 113 с.
- [6] D.A. Howl. *J. Nucl. Mater.* **19**, 9 (1966).
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, N.Y. (1976). 417 p.
- [8] В.М. Агранович. *ФТТ* **12**, 562 (1970).
- [9] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. *Phys. Lett. A* **119**, 83 (1986).
- [10] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 482 (2008).
- [11] 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.

- [12] M. Toda. Theory of Nonlinear Lattices. Springer-Verlag, Berlin (1981). 262 p.
- [13] A.I. Kolesnikov, M. Prager, J. Tomkinson, I.O. Bashkin, V.Yu. Malyshev, E.G. Ponyatovskii. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 5927 (1991).
- [14] S. Ikeda, N. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 563 (1987).
- [15] M.E. Manley, M. Yethiraj, H. Sinn, H.M. Volz, A. Alatas, J.C. Lashley, W.L. Hults, G.H. Lander, J.L. Smith, Phys. Rev. Lett. **96**, 125 501 (2006).
- [16] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. Optical Properties of Mixed Crystals. North-Holland. Amsterdam (1988). 437 p.
- [17] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **52**, 846 (2010).
- [18] R. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- [19] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. J. Mol. Liq. Cryst. **57**, 175 (1980).
- [20] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Solid State Commun. **72**, 491 (1989).
- [21] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **32**, 2407 (1990).
- [22] А.Н. Ораевский, М.Ю. Судаков. ЖЭТФ **92**, 1366 (1987).
- [23] А.В. Савин, О.В. Гендельман. ФТТ **43**, 2341 (2001).
- [24] O.A. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. ФТТ **53**, 1861 (2011).
- [25] O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Crystallogr. Rep. **56**, 65 (2011).
- [26] O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Crystallogr. Rep. **56**, 55 (2011).
- [27] O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Crystallogr. Rep. **56**, 42 (2011).
- [28] O.A. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. ФТТ **45**, 309 (2003).
- [29] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **36**, 614 (1994).
- [30] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **36**, 3131 (1994).