

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

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

ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Россия

E-mail: dubov@ippe.ru

Исследуется микродинамика нелинейных колебаний кристаллических решеток Pu и U при температурах мартенситных фазовых переходов. С использованием потенциала Леннарда–Джонса получены решения динамических уравнений при переносе энергии солитонами. Синхронность солитонов и пиков потока энергии демонстрирует стаккато-эффект. На температурных зависимостях теплопроводности при фазовых переходах наблюдались максимумы. Спектральный анализ показал, что основной перенос тепла осуществляется солитонами разрежения. При мартенситных переходах происходит перестройка спектральной плотности с „возгоранием“ высокочастотной области. В спектральной плотности наблюдались максимумы квазибиофонного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (грант № 12-02-97506) и Госкорпорации „Росатом“ по контракту № Д.4f.43.90.13.1042.

Экспериментальные исследования теплопроводности Pu и U при высоких температурах представлены в [1–6]. Теория нелинейных колебаний кристаллических решеток [7–12] и нейтронные эксперименты [13–16] показали, что нелинейность приводит к образованию принципиально новых связанных многофононных состояний и нелинейных солитонных волн. Найденные связанные трифононы [9], квартафононы [17] и пентафононы [18] наблюдались затем и экспериментально [13]. Именно подпороговые высокоамплитудные нелинейные колебания определяют микродинамику фазовых переходов и теплопроводность при высоких температурах. Солитонная теплопроводность нитрида урана UN и микродинамика мартенситных фазовых переходов (МФП) исследовалась в [19–21].

Представлены результаты исследования солитонной микродинамики теплопереноса в кристаллах Pu и U, определяющей особенности температурной зависимости коэффициента теплопроводности (ТЗКТ) и спектральной плотности (СП) при МФП. С экспериментальными данными сравниваются результаты определения ТЗКТ при генерации солитонов различного типа. Использовался потенциал Леннарда–Джонса $V(r) = (\varepsilon/12)((a/r)^{12} - (a/r)^6)$ с межатомным расстоянием r , равновесным a и энергией связи $\varepsilon/12$. В системе нелинейных динамических уравнений для 1D-кристалла с этим потенциалом взаимодействия ближайших атомов проводился переход от координат атомов X_n в узлах n к безразмерным переменным $x_n = X_n/a$ и переход $\tau = t/\tilde{t}$ с константой $\tilde{t} = (24\varepsilon M^{-1}a^{-2})^{-1/2}$ для времени. Дисперсионная зависимость фононов с частотой ω и волновым вектором k имеет вид $\omega(k) = \sqrt{24} \sin(k/2)$. На одной границе этого кристалла к крайнему в наборе $n = 1, 2, \dots, N = 100$ атому $n = 1$ для генерации возбуждений приложена случайная сила $F(-\mu + rnd(1)v)$, где F , μ и v определяют приложенную силу и $rnd(1)$

программа генерации случайных чисел в интервале $[0,1]$. На другой границе $n = N$ поглощение представляется константой затухания γ — множителем при скорости атома в уравнении движения. Поскольку при экспериментах Pu и U находятся в прочных оболочках, вначале полагалось, что граничные подвижные атомы взаимодействуют с неподвижными атомами оболочки.

Пространственная зависимость температуры (ПЗТ) T_n определяется средним по времени стационарного состояния квадратом скорости n атома $T_n = (v_n^2)_{av}$. Поток теряемого тепла $Q = ((\gamma/2)v_n^2)_{av}$. На рис. 1 представлена динамическая зависимость от времени смещений всех атомов при $F = 0.69$, $\mu = 0.5$, $v = 1$ и $\gamma = 60$. Видны фронты солитонов, стартующих от нижней границы, неупруго рассеивающихся на верхней границе с отдачей части энергии поглощающей среде и возвращающихся обратно в кристалл с многократным рассеянием. В зависимостях энергии и потока энергии от времени наблюдался ряд синхронных пиков, соответствующих фронтам солитонов, т.е., как и в [19,21], наблюдался солитонный стаккато-эффект, вполне аналогичный эффекту дробового шума в радиоэлектронике.

Динамическим зависимостям рис. 1 соответствует определенная ПЗТ. На рис. 2 сплошными линиями представлены 3 ПЗТ при различных F , γ , μ , и v . Верхняя ПЗТ 1 соответствует динамическим зависимостям рис. 1, средняя получена при $F = 0.55$, $\gamma = 63$, $\mu = 0.5$, $v = 1$ и нижняя при $F = 0.43$, $\gamma = 56$, $\mu = 0.5$, $v = 1$. Штриховыми линиями представлены аппроксимирующие T_n линейные зависимости, определяющие температуру и градиент температуры. Для трех 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 Q соответственно равны $7.8 \cdot 10^{-4}$, $5.2 \cdot 10^{-4}$ и $2.8 \cdot 10^{-4}$. Безразмерный коэффициент теплопроводности (КТ) определяется как $\kappa = -Q(\nabla T_m)_{m=N}$ и равен 391, 261 и 191.

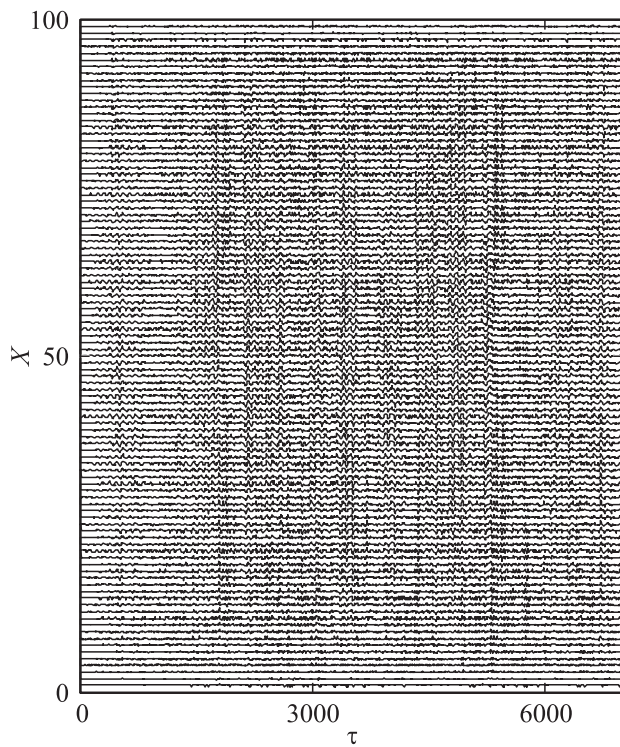


Рис. 1. Зависимости координат атомов от времени, формирующие траектории солитонов.

Определен тип солитонов, осуществляющих перенос основной энергии. По периодам стационарного состояния быстрым Фурье-преобразованием проводился расчет СП $D(k, \omega)$. Показано, что при $\mu > 0, \nu > 0$ в спектре присутствуют только дозвуковые солитоны разрежения. При $\mu = 0, \nu < 0$ наблюдались такие же, как на рис. 1, динамические зависимости координат. При этом в спектрах также наблюдались только дозвуковые солитоны разрежения. При $\mu = 0, \nu > 0$ наблюдалась генерация солитонов сжатия. При генерации с параметрами $F = 1, \mu = 0, \nu = 1, \gamma = 70$ динамические зависимости существенно отличаются от представленных на рис. 1. При этом колебания атома $n = 1$ имеют пилообразный характер с участками равномерного движения. Отличительной чертой является „замирание“ колебаний и постоянная энергия в определенных периоды, как и в [22].

На рис. 3, а представлена проекция СП $D(k, \omega)$ на фазовую плоскость при генерации солитонов разрежения с $F = 0.57, \mu = 0, \nu = -1, \gamma = 68$. Дисперсионная кривая фононов представлена верхней линией. Ниже этой кривой видна размытая дисперсионная полоса дозвуковых солитонов разрежения со скоростью $V_S = 2-2.4$. Рис. 3, б представляет СП для динамических зависимостей при генерации солитонов сжатия, представленной дисперсионной полосой над фононной ветвью.

Проведены расчеты зависимости микроплотности $\rho_n(\tau) = 1/(x_n - x_{n-1})$ от координаты центра $r_n(\tau) = 0.5(x_n + x_{n-1})$. С использованием этих зависимостей изготовлены видеоклипы изменения $\rho_n(\tau)$. Видеоклипы

демонстрируют превалирование пиков разрежения с $\rho_n(\tau) < 1$ или $\rho_n(\tau) > 1$ при переносе энергии солитонами разрежения или сжатия. Наблюдалась фрагментация кристалла, видоизменяющаяся при МФП.

Для определения КТ в 3D-кристаллах в физических единицах полагалось, что система параллельных 1D-кристаллов составляет кубический кристалл с постоянной решетки a_u с индексом u , фиксирующим Pu или U. При этом на каждый 1D-кристалл в ортогональном сечении приходится площадь a_u^2 и необходимо поток в 1D-кристалле разделить на эту площадь. При этом размерный КТ κ_u связан с безразмерным κ соотношением $\kappa_u = \kappa(k_B a_u^{-1} t_u^{-1} 3.27410^{18} \text{ sec})$ при $t_u = a_u(M_u/24\varepsilon_u)^{1/2}$, где t_u соответствует \tilde{t} и массы $M_{Pu} = 244 \text{ aum}$, $M_U = 238 \text{ aum}$. Как a_u используются средние по параметрам решеток величины $a_{Pu} = 7.32 \text{ \AA}$, $a_U = 4.57 \text{ \AA}$. По спектрам фононов [1-6,15] определяются $\varepsilon_{Pu} = 7.5 \text{ eV}$ и $\varepsilon_U = 11 \text{ eV}$. Температура по Цельсию определяется по температуре T_a аппроксимирующей прямой у поглощающей границы как $T_{Pu} = \varepsilon_{Pu} T_a 1.16410^4 (\text{^\circ C}) - 273 (\text{^\circ C})$ и $T_U = \varepsilon_U T_a 1.16410^4 (\text{^\circ C}) - 273 (\text{^\circ C})$. Трех ПЗТ на рис. 2 сверху вниз отвечают следующие три пары температур и соответствующих КТ Pu: 1) 410°C , $17.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 2) 232°C , $11.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 3) 7.4°C , $8.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Так же находятся три пары температур и соответствующих

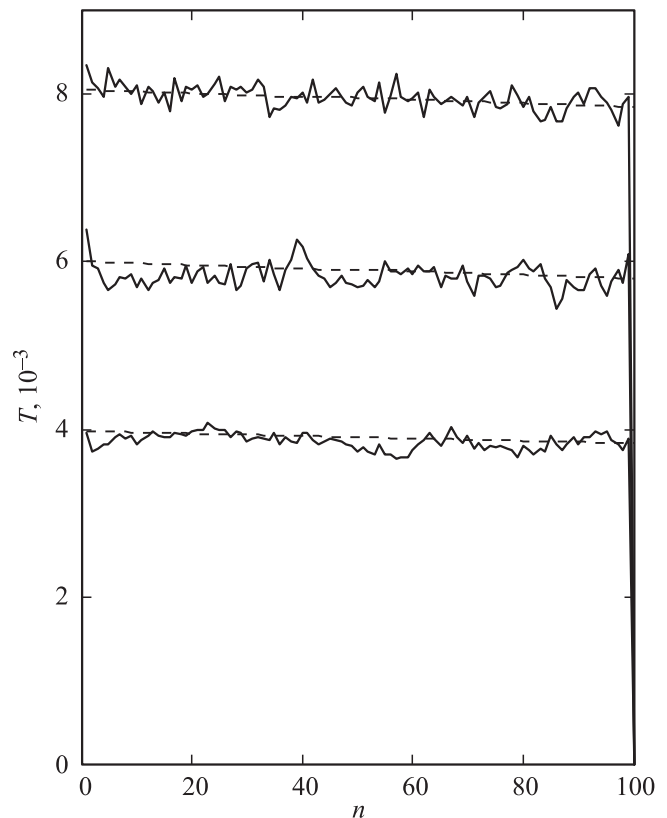


Рис. 2. Пространственные зависимости температуры при различной интенсивности генерации. 1 — $F = 0.69$, 2 — $F = 0.55$, 3 — $F = 0.43$.

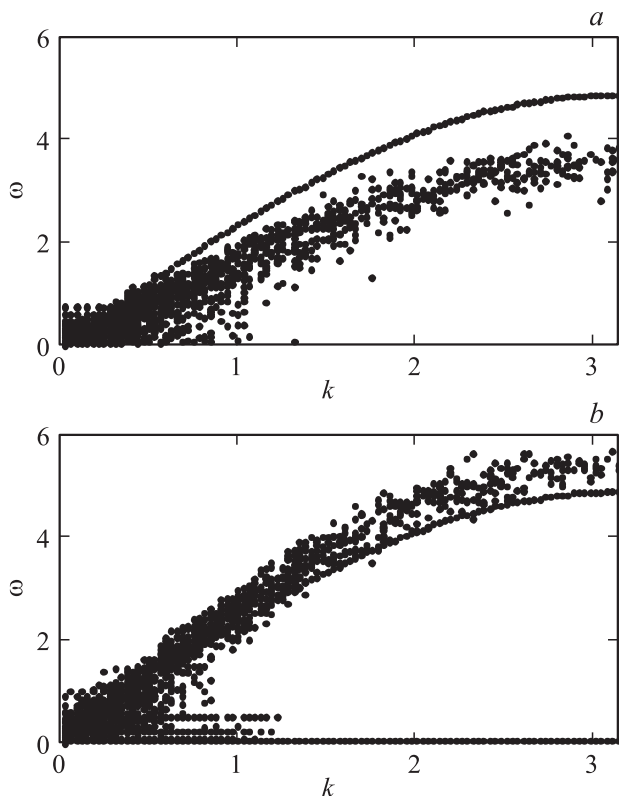


Рис. 3. Дисперсионная зависимость фононов и размытая дисперсионная полоса дозвуковых солитонов разрежения (a). Дисперсионная зависимость фононов и размытая дисперсионная полоса сверхзвуковых солитонов сжатия (b).

КТ U: 1) 729°C, 54.3 W/(m · K), 2) 468°C, 36.2 W/(m · K), 3) 138°C, 26.6 W/(m · K). В этом подходе получены ТЗКТ для ряда T в экспериментальных диапазонах $0^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ для Pu и $0^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ для U.

На рис. 4 для Pu представлены ТЗКТ с физическими размерностями КТ и температуры. Наборы кружков 1 и квадратов 2 на рис. 4, a представляют результаты экспериментов на двух образцах Pu [1]. Набор жирных расчетных точек и соединяющая их ломаная линия 3 представляют результаты проведенных расчетов. Наблюдается согласование тонкой структуры экспериментальных и теоретических ТЗКТ. На эксперименте при 400°C наблюдается максимум и последующий провал. На расчетной кривой также наблюдается максимум с $\kappa_{\text{Pu}} = 17.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при температуре 415°C для рис. 1 и верхней кривой на рис. 2. На эксперименте при 310°C, особенно для образца, представленного на рис. 4, a кружками, наблюдается резкий подъем КТ, и в этой же области наблюдается второй расчетный максимум. На экспериментальных данных для образца, представленного квадратами, наблюдается третий максимум при 220°C. В расчетных данных при близкой температуре 232°C также наблюдается третий меньший максимум при 232°C с КП 11.5 W/(m · K), и это отвечает средней кривой на рис. 2. Наконец, при 70°C в эксперименте для того же образца наблюдается слабый четвертый макси-

мум. В расчетных данных также наблюдается близкий небольшой максимум с $\kappa_{\text{Pu}} = 10.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 70°C.

Максимумы ТЗКТ связаны с микродинамикой МФП в Pu. Внизу рис. 4, a, b отдельными линиями представлены диапазоны температур, в пределах которых существуют различные мартенситные фазы Pu [1]. На рис. 4, a, b буква α поставлена у верхней границы α -фазы, наблюдающейся в интервале $-273 < T < 117^\circ\text{C}$ [1]. Буквы β , γ и δ также поставлены у верхних границ интервалов, в пределах которых Pu находится в β -фазе при $149 < T < 217^\circ\text{C}$, γ -фазе при $237 < T < 317^\circ\text{C}$, δ -фазе при $319 < T < 408^\circ\text{C}$ и ε -фазе $467 < T < 545^\circ\text{C}$ [1]. Между этими интервалами наблюдаются смешанные фазы α - β , β - γ и т.д. [1]. Верхняя граница диапазона γ -фазы и нижняя граница диапазона δ -фазы отличаются на 3° , и для визуализации второй диапазон представлен более жирной линией. Для α -, β -, γ - и δ -фаз заметно совпадение позиций экспериментальных и расчетных максимумов КТ с верхними границами фазовых диапазонов.

Из всех четырех максимумов ТЗКТ только второй при 315°C имеет отличающуюся форму и наименьшую ширину. При этой же температуре на узком и поэтому

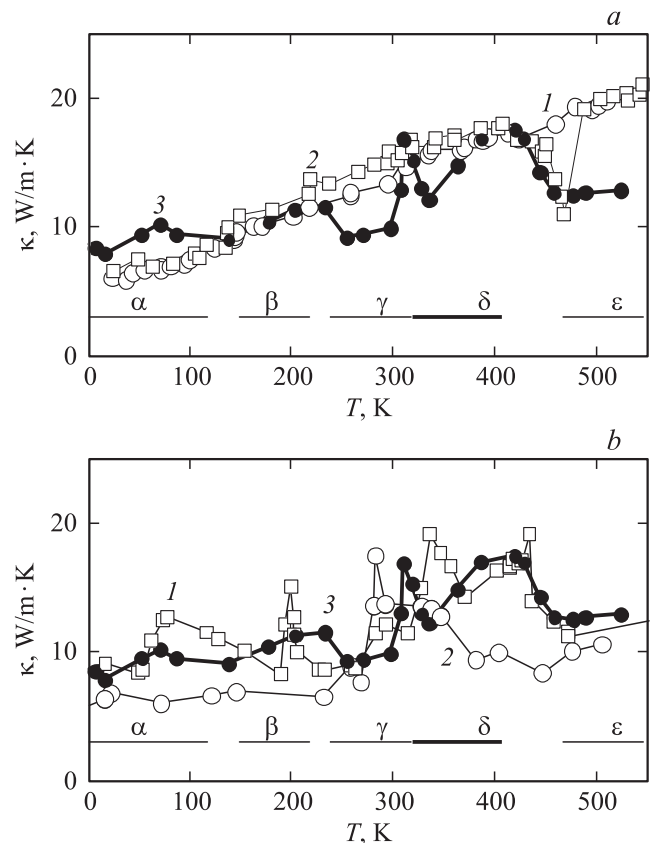


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости 1, 2 из [1] и расчетная температурная зависимость 3 коэффициента теплопроводности Pu при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения (a). Расчетные зависимости коэффициента теплопроводности при раздельной генерации солитонов разрежения 1, сжатия 2 и комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения 3 (b).

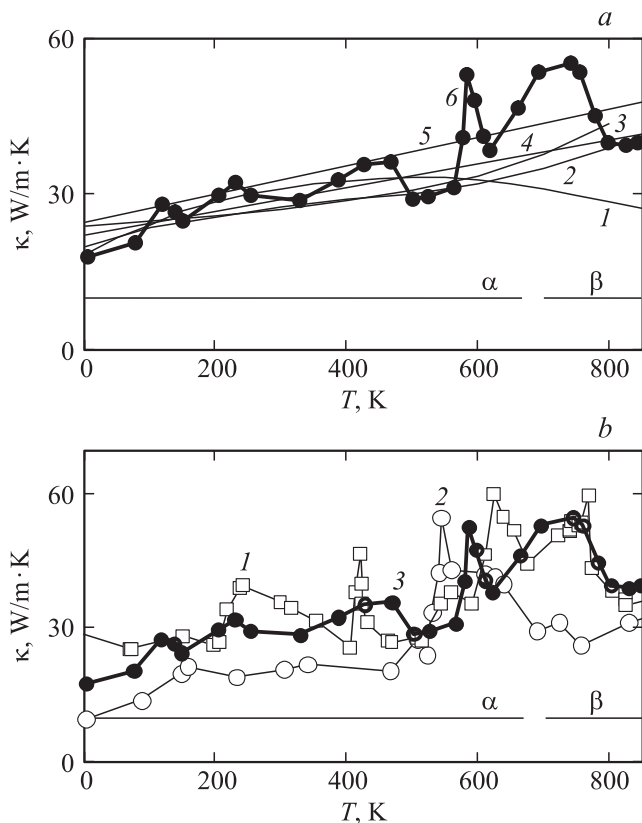


Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости 1–5 из [2–6] и расчетные температурные зависимости коэффициента теплопроводности U при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения (*a*). Расчетные зависимости коэффициента теплопроводности при раздельной генерации солитонов разрежения 1, разрежения 2 и комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения 3 (*b*).

не представленном на рис. 4 интервале в 4° происходит МФП от γ -фазы к δ -фазе.

На рис. 4, *b* линиями 1 представлены ТЗКТ при генерации дозвуковых солитонов разрежения с $\mu = 0$, $\nu < 0$ и линиями 2 ТЗКТ при генерации сверхзвуковых солитонов сжатия с $\mu = 0$, $\nu > 0$. Линией 3 представлена та же ТЗКТ, что и на рис. 4, *a*, что дает возможность сравнения с экспериментальными зависимостями рис. 4, *a*. Рис. 4, *b* демонстрирует, что ТЗКТ при 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 генерации солитонов сжатия, имеет и меньшее численное значение. Совпадения положений локальных максимумов ТЗКТ и температур МФП указывают на то, что появление различных фаз связано с трансформированием микродинамики механизма переноса энергии при критических температурах. Например, включением в перенос при повышении температуры в дополнение к одnogорбым солитонам и обнаруженных в [10] двугорбых бисолито-

нов, а в квантово-механическом подходе — связанных бифононов, трифононов и т.д. Аналогом может быть эффект Рамзауэра [23]. Для выяснения физического смысла изменений в микродинамике при МФП исследовались зависимости СП на границе зоны Бриллюэна. Показано, что при МФП с увеличением T „возгорается“ высокочастотное крыло СП, а частота квазифононных колебаний $V_S = 2-2.4$ смещается в область низких частот, как и в эксперименте [15]. На высокочастотном крыле СП наблюдалась серия обертонов возрастающей кратности с квазифононными пиками.

На рис. 5 представлены ТЗКТ для U в области $0-850^\circ\text{C}$ при различных вариантах генерации. Кривые 1–3 и линии 4, 5 на рис. 5, *a* представляют экспериментальные результаты [2–6]. Линией 6 представлена ТЗКТ при комбинированной генерации солитонов сжатия и разрежения. Видно, что кривая 1 имеет максимум, кривые 2, 3 имеют перегибы со скрытым структурированием температурной зависимости. Верхний край диапазона α -фазы U находится при 668°C . На рис. 5, *a* видно, что эта верхняя граница находится в области наибольших третьего и четвертого максимумов расчетной ТЗКТ. Таким образом, для U наблюдается та же тенденция совпадения температур МФП и максимумов ТЗКТ, как и для Pu . На рис. 5, *b*, как и на рис. 4, *b*, линиями 1, 2, 3 представлены ТЗКТ для вариантов с соответствующим типом генерации. На кривой 1 (рис. 5, *a*) наблюдается снижение КТ при росте температуры. В [20] показано, что при свободной границе неупругое рассеяние солитонов сжатия и разрежения приводит к генерации зародышей новой фазы. При генерации солитонов разрежения без оболочки с $\mu = 0$, $\nu = -1$, $F = 1.9$, $\gamma = 5.3$ была получена ТЗКТ с максимумом, как у кривой 1, при динамических зависимостях смещений, демонстрирующих раннюю стадию фазового перехода в жидкую фазу с образованием вакансий и пор.

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. 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] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Solid State Commun. **72**, 491 (1989).
- [18] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **32**, 2407 (1990).
- [19] O.A. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. ФТТ **53**, 1861 (2011).
- [20] O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Crystallography Rep. **56**, 65 (2011).
- [21] O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Crystallography Rep. **56**, 42 (2011).
- [22] O.A. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. ФТТ **45**, 309 (2003).
- [23] O.A. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **36**, 614 (1994).