

10,13

Солитонная микродинамика генерации нелинейных поверхностных колебаний нового типа, диссоциации и серфинг-диффузии атомов в двухатомных кристаллах типа UN

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

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

E-mail: dubov@ippe.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2014 г.)

Методами компьютерного моделирования и рассеяния нейтронов исследуется микродинамика высокоамплитудных нелинейных колебаний кристаллических двухатомных решеток нитрида урана при температурах $T = 600\text{--}2500^\circ\text{C}$ вблизи порогов диссоциации и разрушения топливного материала. В спектральной щели между полосами частот акустических и оптических фононов кристаллов с открытой поверхностью при компьютерном моделировании обнаружены резонансы гармонических поверхностных колебаний нового типа и заполняющая щель полоса их генетических продолжений — нелинейных поверхностных колебаний. На нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ в спектрах рассеяния медленных нейтронов на нитриде урана экспериментально в щели обнаружены резонанс и полоса этих поверхностных колебаний, а также высшие обертоны оптических колебаний. Показано, что солитоны и бисолитоны инициируют образование и схлопывание динамических пор с генерацией таких поверхностных колебаний на границах полостей, испарение атомов и атомных кластеров, образование трещин и разрушение материала. Показано, что массоперенос азота в трещинах и по границам зерен может осуществляться обнаруженным микродинамическим механизмом серфинг-диффузии легких атомов азота на высокоамплитудных солитонных волнах основной стабилизирующей подрешетки тяжелых атомов урана и подрешетки азота.

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

1. Введение

На нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ в ОИЯИ при высоких температурах до 1000°C проводятся измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов на топливных реакторных материалах с целью изучения спектров колебаний кристаллических решеток указанных материалов [1–3]. Эти спектры непосредственно определяют термодинамические характеристики топливных материалов, необходимые для оптимизации энергетического баланса в ядерных реакторах при высоких температурах. При этом необходимо учитывать изменение термодинамических характеристик топливных материалов при эксплуатации, фазовые переходы и диссоциацию материалов, генерацию в них дефектов, диффузию атомов, образование трещин и т. д.

Ранее микродинамика высокоамплитудных решеточных колебаний кристаллических материалов при высоких температурах в области фазовых переходов в рамках теории рассеяния фононов исследовалась при учете малых дополнительных ангармонических составляющих потенциалов межатомного взаимодействия. Использование при этом теории возмущений априори ограничивало область применения низкими температурами и малыми амплитудами колебаний. Результаты таких исследований по необходимости использовались и при высоких температурах для определения феноменологических кинетических параметров типа коэффициентов теплопроводности, диффузии и т. д.

Развитие теории высокоамплитудных нелинейных колебаний привело к обнаружению ряда принципиально новых типов отличных от фононов самолокализованных колебаний солитонного типа, аккумулирующих при высоких температурах большую энергию. Эти нелинейные колебания солитонного типа, не учитываемые ранее в феноменологических кинетических коэффициентах, определяют микродинамику переноса энергии, генерации зародышей новых фаз при мартенситных фазовых переходах, динамику самодиффузии и диффузии атомов, образования дефектов различного типа, образования трещин и разрушения кристаллов.

Экспериментально самолокализованные колебания солитонного типа наблюдались в спектрах рассеяния нейтронов на уране в α -фазе [4]. Непосредственное проявление кинетических характеристик в поведении энергетической зависимости спектральной плотности колебаний было продемонстрировано в эксперименте [5]. В [5] спектры высших обертонов оптических колебаний водорода в гидриде титана с энергией первого тона 150 meV обрывались на пятом обертоне при энергии 750 meV — энергии барьера, как раз и определяющего температурную зависимость коэффициента диффузии водорода. Недавно в [6] на нейтронном спектрометре наблюдалось десять обертонов оптических колебаний азота в нитриде урана с энергией основного тона 50 meV при линейной зависимости уменьшающегося логарифма спектральной плотности, приближающегося к нулю при 500 meV .

Наибольший интерес представляет исследование тонкой структуры спектров в полосах обертонов возрастающей кратности. В квантовом подходе при изучении нелинейных колебаний в инфракрасной области в [7,8] были обнаружены принципиально новые связанные бифононные колебания. Связанные трифононы двух типов, квартафононы и пентафононы были обнаружены в [9–11]. При исследовании спектров неупругого рассеяния нейтронов на гидриде титана трифононы, обнаруженные в [9], экспериментально наблюдались в [12]. Связанные колебания увеличивающейся кратности экспериментально проявляются в виде узких и высоких спектральных пиков на фоне низких широких обертоновых полос диссоциированных несвязанных многофононных колебаний той же кратности. При этом, как показано в [9–11], с увеличением кратности во много раз возрастает число возможных комбинаций связанных колебаний из состояний с низшей кратностью, а также число соответствующих резонансных пиков. Солитоны классической нелинейной физики колебаний как связанные мультифононные комплексы квантовой теории исследовались в [13]. В оптической области с использованием лазеров резонансные пики связанных мультифононных колебаний многократно наблюдались экспериментально [8]. В [14,15] в рамках теории нелинейных колебаний исследовались генерация и распространение солитонов при межатомном потенциале Леннарда–Джонса. В [15] было показано, что при определенных условиях в кристаллах могут генерироваться динамические солитонные суперрешетки. В [16] экспериментально с использованием неупругого рассеяния нейтронов по расщеплению дисперсионной оптической ветви NaI фиксировалась такая динамическая солитонная суперрешетка. Теплопроводность в системе взаимодействующих нелинейных ротаторов исследовалась в [17]. Солитонная микродинамика высокотемпературной теплопроводности урана и плутония в области мартенситных фазовых переходов изучалась в [18,19]. В [20] показано, что генерация зародышей новой фазы при фазовых переходах происходит при неупругом рассеянии сверхзвуковых солитонов сжатия и дозвуковых солитонов разрежения. В [21] были обнаружены солитоны принципиально нового „ондуляторного“ типа, также генерирующие при взаимном неупругом рассеянии зародыши новых фаз при мартенситных фазовых переходах. В [22] при определении огибающей высокоамплитудного нелинейного солитона в дополнение к солитону общего вида был обнаружен новый тип возбуждения с провалом в центральной части огибающей, т.е. возбуждение типа „сильно связанного“ бисолитона. При этом использовался новый метод расчета, стартующего с малоамплитудного гармонического крыла солитона — точного неоднородного решения гармонического приближения. В [23,24] изучение колебаний кристаллических решеток при облучении импульсным ультразвуком и гиперзвуком показало, что наряду с генерацией бисолитонов указанного типа генерируются и бисолитоны другого типа — стабильные „слабо свя-

занные“ пары солитонов с увеличенным по сравнению с обнаруженным в [22] расстоянием между солитонными максимумами. Именно такие „слабо связанные“ бисолитоны определяют микродинамику генерации динамических пор, испарения кластеров и образования трещин.

В разделе 2 настоящей работы приводятся используемый потенциал Леннарда–Джонса, соответствующие динамические уравнения и их решения с представлением поверхностных колебаний нового типа в двухатомных кристаллах. В разделе 3 представлены результаты исследования солитонной микродинамики диссоциации топливного реакторного материала нитрида урана при высокой температуре, а также солитонной микродинамики образования трещин и разрушения нитрида урана при предельно высоких динамических нагрузках. В разделе 4 приводятся результаты исследования диффузии атомов азота в трещинах и между поверхностями зерен нитрида урана, микродинамика которой представляется как быстрая серфинг-диффузия легких атомов азота на высокоамплитудных солитонных волнах стабилизирующей подрешетки тяжелых атомов урана и подрешетки азота.

2. Потенциалы, динамические уравнения, поверхностные колебания, акустические и оптические волны

При исследовании микродинамики 1D-, 2D- и 3D-кристаллов для взаимодействия атомов использовался потенциал Леннарда–Джонса [1,2]

$$V_f(r) = (\varepsilon/12) \left((a/r_f)^{12} - A_f (a/r_f)^6 \right). \quad (1)$$

Этот потенциал в отличие от других потенциалов нелинейной теории имеет корректные асимптотики при предельно больших и предельно малых межатомных расстояниях, необходимые при изучении высокоамплитудных подпороговых колебаний вблизи порогов образования дефектов и разрушения кристаллов. В (1) константы A_f , ($f = 1, 2, 3$) и параметр a определяют равновесные межатомные расстояния r_f , при которых $\partial V(r)/\partial r = 0$. Кристаллы нитрида урана 1D- и 2D-размерностей со структурой типа структуры NaCl представлены на рис. 1, a и b системой чередующихся атомов U и N, обозначенных в соответствии с массой большими и малыми кружками. Кристаллы 3D-размерности представляются набором по нормали к плоскости рис. 1, b последовательных 2D-структур, показанных на этом рисунке, с чередующимся инвертированием атомов U и N в симметрии $Fm\bar{3}m$. Равновесная стабильность линейной структуры (рис. 1, a), квадратной структуры (рис. 1, b) и 3D-структур обеспечивалась при следующем выборе параметров в (1). Для пары U–N величина $r_1 = a$ при $A_1 = 2$, где a — половина постоянной кристаллических

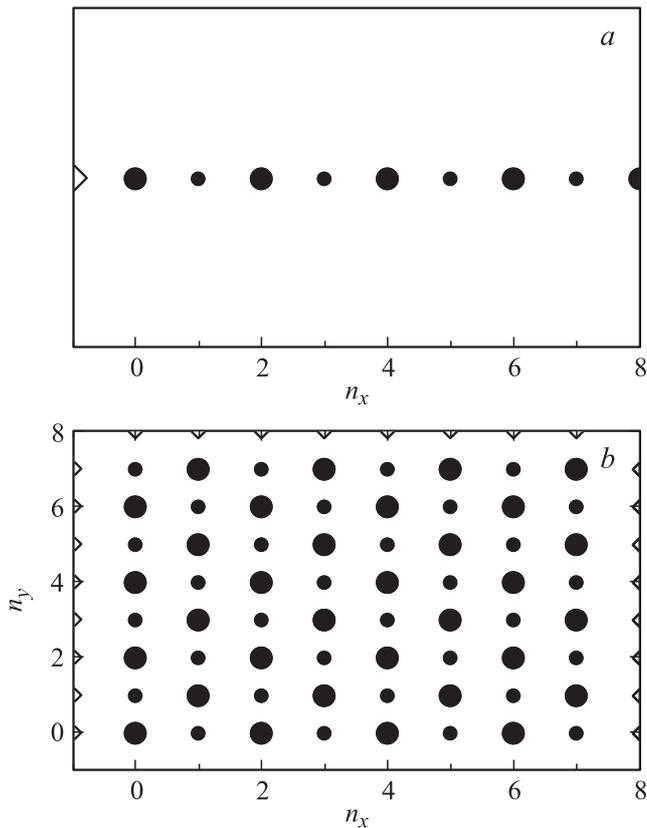


Рис. 1. Кристаллические структуры нитрида урана: 1D (a), 2D (b). Пояснение обозначений приведено в тексте.

структур (рис. 1). Для пары U–U величина диагональных расстояний наименьших квадратов (рис. 1, b) $r_2 = \sqrt{2}a$ при $A_2 = 1/8$, для пары N–N $r_3 = \sqrt{2}a$ при $A_3 = 1/8$. Величина $(\varepsilon/12)$ — энергия связи, при которой $V_1(a) = -\varepsilon/12$ и $V_{2,3}(\sqrt{2}a) = -\varepsilon(1-8^{-2})/12$. Более подробная детализация потенциалов не проводилась в целях сокращения излишней параметризации. Экспериментальная постоянная кристаллической решетки UN равна 4.89 \AA , и соответственно величина $a = 2.445 \text{ \AA}$. Согласование с экспериментальными спектральными данными дает величину $\varepsilon = 4.17 \text{ eV}$. В 2D- и 3D-структурах равновесие при отсутствии внешнего воздействия дополнительно контролировалось.

В экспериментах [3] использовалась керамика UN в металлической оболочке. В соответствии с этим при расчетах полагалось, что атомы UN взаимодействуют с неподвижными атомами оболочки, представленными на рис. 1 треугольниками. Однако в отличие от [3] для исследования микродинамики испарения атомов полагалось, что одна из границ кристалла является свободной, т.е. соответствующая оболочка в этом направлении отсутствует. Для 1D-кристалла это направление $x > 0$, для 2D-кристалла это направление $y < 0$. Следует отметить, что и в случае экспериментов в керамике с оболочкой достаточно открытых поверхностей зерен.

Для возможности применения результатов работы к другим двухатомным материалам, в частности к нитриду плутония с той же, что и у UN, симметрией $Fm\bar{3}m$ и к NaI, при расчетах использовались безразмерные координаты $x_n = X_n/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots, N$, $N = 50$) и время $\tau = t/t_0$, $t_0 = 1/\sqrt{\varepsilon/M_U a^2}$ с последующим переводом результатов в физические единицы при $t_0 = 1.8876 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Применительно к 1D-кристаллу (рис. 1, a) система динамических уравнений движения атомов при учете взаимодействия (1) ближайших атомов U и N имеет следующий вид:

$$\frac{d^2 x_n}{d\tau^2} = m_n \left[(x_n - x_{n-1})^{-13} - (x_n - x_{n-1})^{-7} + (x_{n+1} - x_n)^{-13} - (x_{n+1} - x_n)^{-7} \right] + \Phi(\tau)\delta_{n,0},$$

$$\Phi(\tau) = F(-0.5 + \text{rnd}(1))(\sin(\pi\tau))^2[1 - \theta(\tau - \tau_0)]. \quad (2)$$

В (2) $m_n = 1$ при четных индексах и $m_n = m \equiv M_U/M_N = 17$ при нечетных индексах. Функция $\Phi(\tau)$ в (2) с $\text{rnd}(1)$ -генератором случайных чисел в интервале (0,1) представляет внешнее воздействие, генерирующее с интенсивностью F энергию на границе кристалла $n = 0$ в интервале времени $(0, \tau_0)$. Для 2D-структуры (рис. 1, b) система динамических уравнений является обобщением (2), полученным с использованием потенциалов взаимодействия U–U и N–N (1).

Представляет интерес исследование спектров малоамплитудных фононных колебаний в структурах, показанных на рис. 1, a, b. Эти спектры имеют особенности, отсутствующие в фононных спектрах модельного бесконечного кристалла и кристалла в замкнутой оболочке [1,2]. После разложения по малым амплитудам в (2) при колебаниях с частотой ω в единицах $\omega_0 = 1/t_0$ для смещений δx_i от равновесных положений при $F = 0$ система линейных уравнений имеет вид

$$\omega^2 \delta x_i = \sum_{j=0}^N M_{j,i} \delta x_j, \quad i = 0, 1, \dots, N,$$

$$M_{i,j} = 6m_i \left[(2 - \delta_{i,N})\delta_{i,j} - (1 - \delta_{i,0})\delta_{i,j+1} - (1 - \delta_{i,N})\delta_{i,j-1} \right]. \quad (3)$$

Собственные функции акустических и оптических колебаний имеют следующий вид:

$$\Psi_{i,\mu}^{\text{ac}} = \sin(k_\mu^{\text{ac}}(i+1)), \quad \mu = 0, 1, \dots, 24,$$

$$\Psi_{i,\nu}^{\text{po}} = \left[\frac{\cos(k_\nu^{\text{op}})}{(m/12)(\omega_\nu^{\text{op}})^2 - 1} \right] \sin(k_\nu^{\text{po}}(i+1)),$$

$$\nu = 0.1, \dots, 23. \quad (4)$$

Функции (4) с волновыми векторами k_μ^{ac} , k_ν^{op} , для атомов с $i < N$ дают при подстановке в (3) дисперсионные

зависимости для акустических и оптических ветвей

$$\omega(k_\mu^{ac}) = \sqrt{6} \left\{ 1 + m - \sqrt{(1+m)^2 - 4m[\sin(k_\mu^{ac})]^2} \right\}^{1/2},$$

$$\omega(k_\mu^{op}) = \sqrt{6} \left\{ 1 + m + \sqrt{(1+m)^2 - 4m[\sin(k_\mu^{op})]^2} \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Предельные значения акустических частот $\omega(k^{ac}=0)=0$, $\omega(k^{ac}=\pi/2)=3.46$ с соответствующей энергией $\hbar\omega_{ac}=12$ meV. Для оптической ветви $\omega(k^{op}=0)=14.7$ с соответствующей энергией $\hbar\omega_{op}=51.4$ и $\omega(k^{op}=\pi/2)=14.3$ с соответствующей энергией $\hbar\omega_{op}=50$ meV. При $k^{ac} \rightarrow 0$ фазовая скорость $\omega(k^{ac})/k^{ac}=3.37$ и в физических единицах скорость звука $v_{ac}=4.4 \cdot 10^5$ cm/s. Подстановка (4) в (3) с $i=N$ приводит к трансцендентным уравнениям, из которых и определялись наборы k_μ^{ac} и k_ν^{op} , несущественно отличающиеся от стандартных наборов.

Отметим, что полученное полное число волновых векторов оказалось на единицу меньше, чем ранг динамической матрицы. Компьютерная диагонализация динамической матрицы показала, что существует отдельное решение (3) в виде неоднородной волны. Отметим, что такие неоднородные волны использовались как начальные условия на малоамплитудных крыльях солитонов, где нелинейная составляющая предельно мала [22]. Это решение имеет вид условно поверхностного для 1D-симметрии колебания, локализованного у свободной границы. Собственная функция этого поверхностного колебания (ПК) экспоненциально затухает при удалении от свободной границы со специфическими осцилляциями, которые ранее не фиксировались для поверхностных фононов. Отличительной особенностью ПК является то, что его частота находится в щели между дисперсионными ветвями акустических и оптических фононов. На рис. 2 представлены пространственные зависимости волновых функций акустического фонона с $k=\pi/10$ (рис. 2, a), оптического фонона с $k=\pi/10$ (рис. 2, b), собственная функция ПК с частотой $\omega_s \cong 10$ (рис. 2, c) и логарифм от модуля собственной функции ПК (рис. 2, d). Результаты расчетов позволили определить точное аналитическое представление ПК (рис. 2, c, d). В системе координат $p=N-i$, инвертированной относительно (3) с увеличением индекса p при удалении от границы, собственная функция ПК для смещений атомов N и U имеет следующий вид:

$$\Psi_{N-p}^{(N)} = (-1)^{p/2} A \exp(-\kappa p), \quad p = 0, 2, 4, \dots,$$

$$\Psi_{N-p}^{(U)} = (-1)^{(p+1)/2} B \exp(-\kappa p), \quad p = 1, 3, 5, \dots \quad (6)$$

Подстановка (6) в (3) дает в качестве решений биквадратного уравнения вырожденные квазидисперсионные зависимости для частоты ПК ω_s

$$\omega_s = \sqrt{6} \left\{ 1 + m \pm \sqrt{(1-m)^2 - 4m[\text{sh}(\kappa)]^2} \right\}^{1/2}. \quad (7)$$

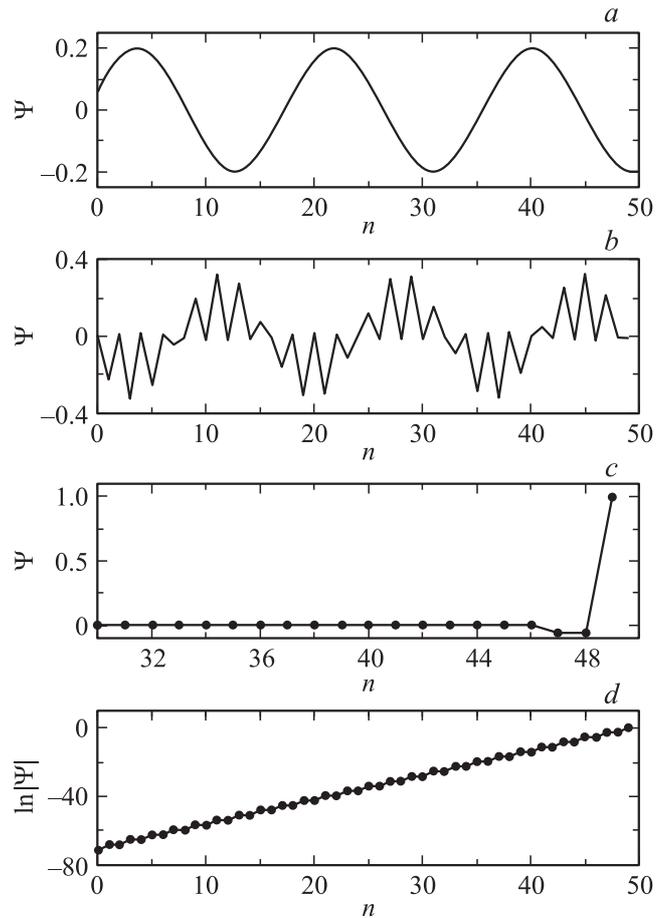


Рис. 2. Пространственные зависимости волновых функций акустических волн (a), оптических волн (b), поверхностных колебаний (c) и логарифма модуля волновой функции поверхностных колебаний (d).

Эти уравнения выполняются при равенстве нулю внутреннего радикала, что и определяет значения κ и ω_s

$$\kappa = \text{Arsh} \left[\frac{m-1}{2\sqrt{m}} \right], \quad \omega_s = \sqrt{6(1+m)}. \quad (8)$$

Отметим, что при переходе к одноатомному кристаллу $m \rightarrow 1$ и частота ПК приближается к акустической зоне. Для UN при $m=17$ значения $\kappa=1.416$ и $\omega_s=10.392$. В физических единицах $\kappa=0.58 \cdot 10^8$ cm⁻¹ и $\hbar\omega=36.3$ meV. В ортонормированном компьютерном наборе волновых функций амплитуды $A = \exp(-3.46 \cdot 10^{-3})$, $B = \exp(-1.42)$. Зависимости (6) и (8) точно определяют собственную функцию ПК (рис. 2, c) и линейный логарифм модуля этой функции (рис. 2, d), указывающий на экспоненциальное пространственное затухание. В отличие от акустических и оптических функций (рис. 2, a, b) с одинаковыми и противоположными знаками соседних смещений собственная функция ПК (рис. 2, c) при удалении от границы имеет топологически новую, комбинированную предэкспоненту (+A, -B, -A, +B, ...) из пар AB, BA с

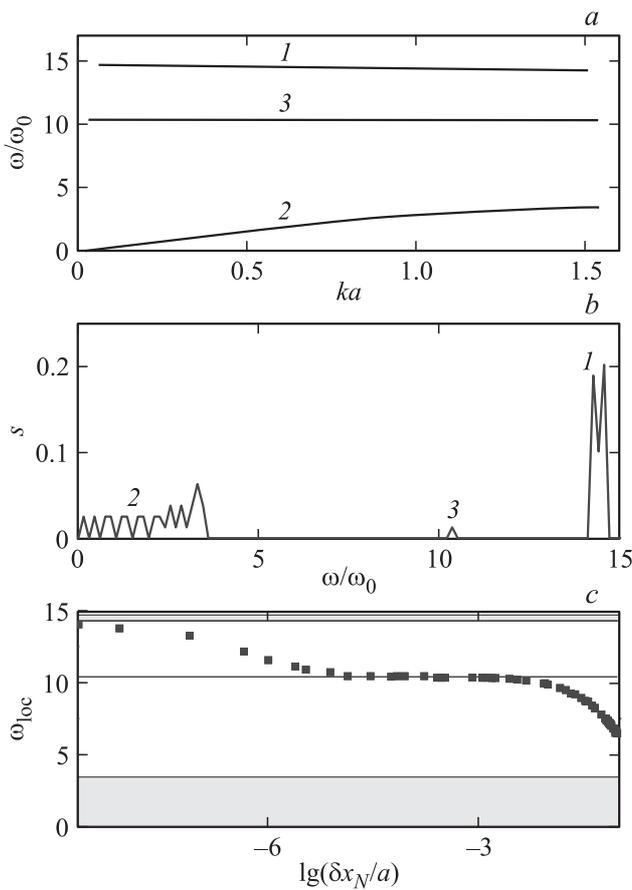


Рис. 3. *a*) Дисперсионные зависимости оптической ветви, акустической ветви и терм поверхностного колебания 1D-кристалла (кривые 1–3 соответственно). *b*) Зависимость аналога спектральной плотности от частоты 2D-кристалла, демонстрирующая акустическую зону, оптическую зону и термы поверхностных колебаний. *c*) Зависимость частоты НПК от амплитуды колебаний.

одинаковыми и противоположными знаками. Это отличает данное ПК от поверхностных упругих волн Рэлея и поверхностных электромагнитных волн в одноосных кристаллах [25–27].

На рис. 3, *a* в фазовой плоскости ω, k представлены дисперсионные зависимости оптических фононов (кривая 1), акустических фононов (кривая 2), а также частота ПК ω_s (прямая линия 3). Отметим, что в 2D- (рис. 1, *b*) и 3D-UN вследствие трансляционной инвариантности может распространяться поверхностная волна уже не с одной частотой, а с соответствующей дисперсионной ветвью в щели. Расчеты частот фононных колебаний, аналогичные приведенным выше, были проведены для 2D-кристалла, представленного на рис. 1, *b*. При этом учитывались U–U и N–N взаимодействия типа (1) с соответствующими равновесными расстояниями, обеспечивающими стабильность структуры, представленной на рис. 1, *b*. При увеличении размера 2D-кристалла до числа атомов 10×10 наблюдалось увеличение числа собственных функций и

собственных частот акустических и оптических фононов. Одновременно увеличивалось число собственных частот в щели и собственных функций, отвечающих ПК. На рис. 3, *b* представлена зависимость от частоты аналога нормированной спектральной плотности, полученного разбиением диапазона спектральной области на равные интервалы и определением числа собственных частот в каждом интервале. Видны оптическая полоса 1, полоса акустических фононов 2 и полоса десяти частот обнаруженных ПК в щели. Аналогичным образом частоты ПК были обнаружены в 3D-структуре. При диагонализации динамической матрицы 3D-кристалла из $8 \times 8 \times 8$ атомов в наборе $8 \times 8 \times 8 \times 3$ собственных значений были получены 192 частоты в щели, предельно близкие к частоте обнаруженного ПК.

В [28,29] была использована оригинальная процедура определения амплитудной зависимости нелинейных волн на интерфейсе между двумя кристаллами при Ферми-резонансе однофононных оптических колебаний одного кристалла и двухфононных колебаний второго обертона другого кристалла. Для 1D-кристалла аналогичная процедура может быть использована и в данном случае. Из динамических уравнений следует, что смещения атомов δx_n , которые не полагаются малыми, и значения функции

$$y(\delta x_n - \delta x_{n-1}) = y_n = (1 + \delta x_n - \delta x_{n-1})^{13} - (1 + \delta x_n - \delta x_{n-1})^{-7} \quad (9)$$

без какого-либо разложения по δx_n с соответствующей определяемой обратной функцией $f(y_n) = \delta x_n - \delta x_{n-1} + 1$ при частоте колебаний ω связаны рекуррентными соотношениями

$$y_{n+1} = y_n + (m_n)^{-1} \omega^2 \delta x_n, \quad \delta x_n = \delta x_{n-1} - 1 + f(y_n). \quad (10)$$

Входными данными этой рекуррентной процедуры на границе с оболочкой являются величины δx_0 и ω . При этом исходные значения δx_0 определялись с учетом точного значения собственной функции поверхностного колебания гармонического приближения. Из динамического уравнения для противоположного граничного атома $n = N$ следует условие $y_{N+1} = 0$, фактически фиксирующее, что соседнего атома с индексом $n = N + 1$ у атома нет. Удовлетворяющие этому условию значения $\omega = \omega_{loc}$ и δx_0 , а следовательно, и весь набор смещений, включающий крайнее значение δx_N , определяют частоту и амплитудную зависимость нелинейных поверхностных колебаний (НПК) [1,2]. При увеличении δx_0 наблюдалось бифуркационное расщепление частоты ПК на две ветви с различными значениями δx_N . На рис. 3, *c* представлена полученная зависимость частоты НПК ω_{loc} от десятичного логарифма наибольшего смещения δx_N в диапазоне реальных значений $0 < \delta x_N < 0.1$, демонстрирующая это расщепление в трансформированном виде. Видно, что с увеличением амплитуды δx_N частота этих НПК, отщепляющаяся от оптической ветви, смещается

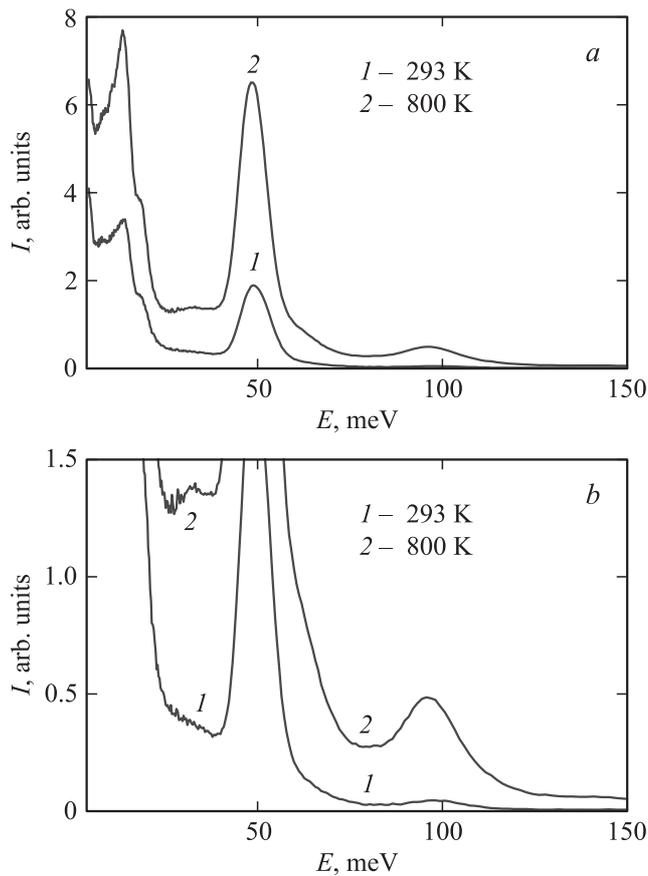


Рис. 4. *a)* Энергетическая зависимость неупругого рассеяния нейтронов на нитриде урана при 293 (*1*) и 800 К (*2*). *b)* Второй и третий обертоны оптических колебаний в большем масштабе.

в низкочастотную область, приближаясь к частоте поверхностного колебания. На частоте обнаруженного поверхностного колебания в интервале $10^{-5} < \delta x_N < 10^{-3}$ видно существенное замедление скорости изменения частоты при изменении амплитуды колебаний. При дальнейшем понижении частоты и ее приближении к полосе частот акустических колебаний амплитуда НПК быстро возрастает. Пространственная зависимость δx_n имеет при этом вид качественно той же экспоненциально возрастающей функции и обладает общей по симметрии структурой, представленной соотношениями (6) с соответствующим изменением численных значений величин A , B и k . Таким образом, при генерации набора НПК с различной амплитудой их частоты могут заполнять всю спектральную щель с особенностью на частоте поверхностных колебаний ω_s .

В [3] на нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ при температуре 293 К исследовались спектры колебаний керамики UN в спектральной щели 20–50 meV между оптическими и акустическими фононами. При этом была обнаружена аномально большая при $M_N/M_U \ll 1$ интенсивность рассеяния нейтронов, слабо изменяющаяся в области щели. Экспериментальная зависимость

интенсивности I неупругого рассеяния нейтронов с „подхватом“ энергии E от этой энергии представлена на рис. 4, *a* кривой *1*. Кривая *2* получена в новом эксперименте на спектрометре ДИН-2ПИ при высокой температуре 800 К. На этой кривой в щели при энергии $E_s \cong 30$ meV виден резонанс. Этот резонанс и увеличенная спектральная плотность в щели экспериментально демонстрируют обнаруженные ПК и их генетические продолжения — НПК. Пики оптических фононов с энергией $E_{op} = 50$ meV при повышении температуры смещаются в низкочастотную область. Отметим, что на кривой *2* (рис. 4, *a*) в высокочастотной области проявляются полосы несвязанных оптических двух- и трехфононных состояний с энергиями $2E_{op}$, $3E_{op}$. В большем масштабе (рис. 4, *b*) резонанс ПК (30 meV) и полосы двух- и трехфононных состояний проявляются более отчетливо, чем на рис. 4, *a*. На низкочастотном крыле двухфононных состояний видна спектральная особенность при $E = 64$ meV, которая предположительно может быть обусловлена генерацией связанных бифононов [7,8].

3. Диссоциация, генерация трещин и взрывное разрушение

На рис. 5–8 представлены результаты решения системы уравнений (2) при увеличивающихся значениях F в интервале $250 < F < 500$. На рис. 5, *a* представлены динамические зависимости смещений атомов x_i ($i = 0, \dots, N$) от τ в интервале времени $0 < \tau < 50$ при $F = 250$. При решении системы уравнений (2) использовались стандартные программы решения системы нелинейных дифференциальных уравнений с разбиением соответствующего периода на $1.6 \cdot 10^5$ интервалов. На рис. 5–8 динамические зависимости при доступном графическом ресурсе представлены только в каждый двадцатый момент времени. Видно, что траектории атомов визуализируют линейные траектории солитонов с постоянными скоростями. На рис. 5, *b* представлены два стоп-кадра видеоклипа изменения во времени пространственной зависимости микроплотности — обратного расстояния между соседними атомами $\rho_n(r_n) = 1/(x_n - x_{n-1})$ от середины соответствующего интервала при $r_n = 0.5(x_n + x_{n-1})$ — при $\tau_1 = 6$ (кривая *1*) и $\tau_2 = 8$ (кривая *2*). Горизонтальная прямая жирная линия $\rho = 1$ на рис. 5, *b* представляет в принятых безразмерных единицах микроплотность в равновесном состоянии; при $\rho > 1$ происходит сжатие, а при $\rho < 1$ — разрежение материала. Из рис. 5, *a, b* видно, что вперед движется связанная пара солитонов — сверхзвуковой бисолитон сжатия [23,24] и за ним отстающий дозвуковой солитон разрежения. Скорость бисолитона в безразмерных единицах равна $\tilde{v}_{bs} = 4$ и для нитрида урана в физических единицах составляет $v_{bs} = 5.2 \cdot 10^5$ cm/s, на рис. 5, *a* она превышает звуковую скорость акустической волны $v_s = 4.4 \cdot 10^5$ cm/s. После отражения двух компонент бисолитона от верхней гра-

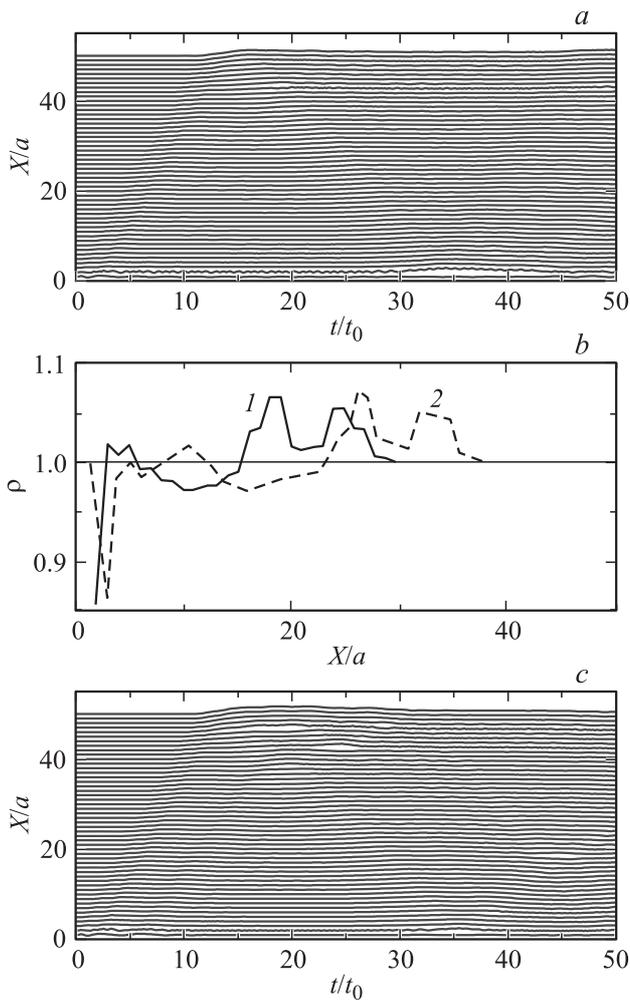


Рис. 5. Демонстрация бисолитонной генерации динамических пор динамическими зависимостями смещений атомов (a) и пространственной зависимостью микроплотности (b) при $F = 250$ (τ : 1 — 6, 2 — 8), динамические зависимости при $F = F_0$ (c).

ницы при их столкновении с догоняющим дозвуковым солитоном генерируются и схлопываются небольшие динамические поры. Затем при отражении от нижней границы при $\tau = 30$ генерируется большая динамическая пора. При значениях $F < 250$ в рассматриваемой детально в настоящей работе области перехода твердое тело–жидкость формирование пор при имеющемся вычислительном ресурсе не наблюдалось. Отметим, что для рассматриваемых нестационарных процессов понятие постоянной температуры, стандартно применяемое к стационарным состояниям, условно. Для краткости далее приводится одна ориентировочная температура, полученная стандартным образом из средней кинетической энергии атомов по периодам квазистационарных состояний. В безразмерных единицах средняя кинетическая энергия атомов для рис. 5, a равна величине $E_c = 10^{-2}$. При $\varepsilon = 4.17$ eV перевод в физические единицы дает температуру $T = 700^\circ\text{C}$. Эта температу-

ра находится ниже экспериментально установленного для 3D-кристаллов диапазона температур диссоциации $1100\text{--}2800^\circ\text{C}$ [28]. На рис. 5, c представлены динамические зависимости при интенсивности $F = F_0 = 264.5$. Сравнение с рис. 5, a показывает, что при увеличении F поры у границы увеличиваются.

На рис. 6 динамические зависимости представлены при значениях $F = F_0 + 0.25$ (рис. 6, a, b) и $F = F_0 + 0.4$ (рис. 6, c). На рис. 6, a безразмерная скорость бисолитона равна $\tilde{v}_{bs} = 4.3$, $v_{bs} = 5.6 \cdot 10^5$ cm/s. При детальном анализе динамических зависимостей фиксировались колебания атомов азота с частотой оптических колебаний и щелевой частотой, близкой к частоте ПК ω_s . На рис. 6, b представлены зависимости для атомов азота $n = 46$ (кривая 1) и урана $n = 45$ (кривая 2) при всех расчетных моментах времени, а не только для каждого двадцатого, как на рис. 6, a. Видно,

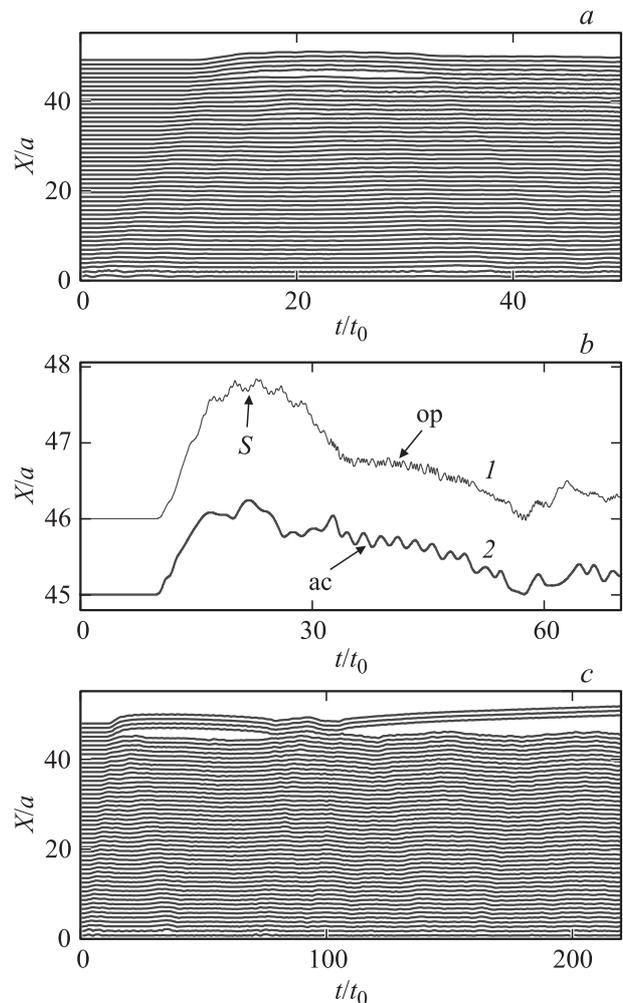


Рис. 6. Демонстрация бисолитонной генерации динамической поры динамическими зависимостями смещений атомов при $F = F_0 + 0.25$ (a), чередование частот поверхностных S и оптических (op) колебаний (1) и акустических (ac) колебаний кривой (2) (b). c — в случае динамической поры с последующим испарением трехатомного кластера при $F = F_0 + 0.4$.

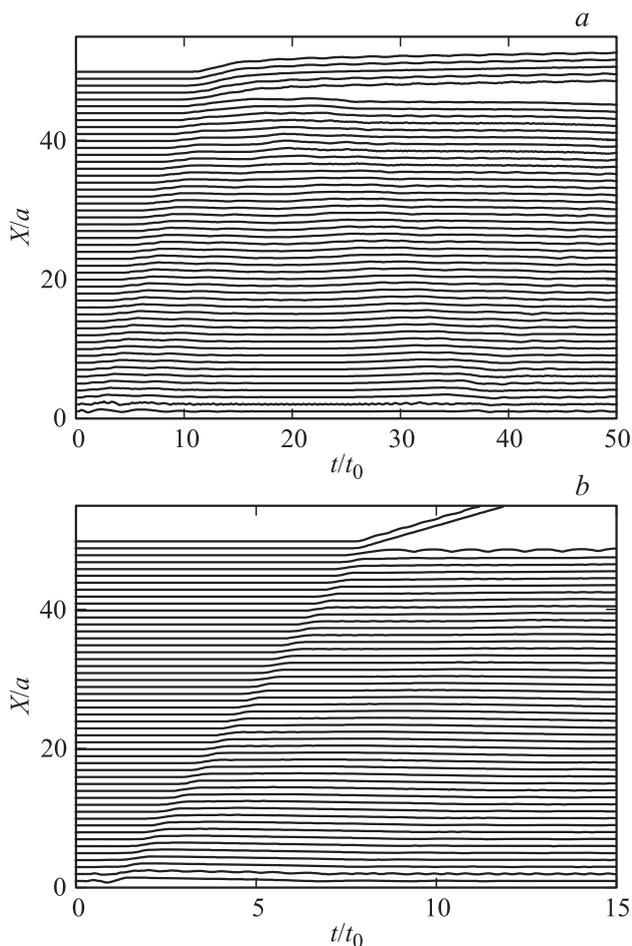


Рис. 7. Испарение пятиатомного кластера бисолитоном без образования поры при $F = F_0 + 0.5$ (а) и двух атомов при $F = 500$ (б).

что для кривой 1 в областях S и op наблюдаются две разные высокие частоты колебаний (относительно низкой частоты колебаний, такой, как у атома урана в случае кривой 2 в области ac). Оценка частоты колебаний атома азота в области S по числу периодов дает безразмерную частоту $\tilde{\omega}_s = 10$, близкую к частоте обнаруженного поверхностного колебания ω_s . Оценка частоты колебаний атома азота в области op по числу периодов дает безразмерную частоту $\omega_h = 13.7$, близкую к частоте оптических колебаний ω_{op} . В области ac на кривой 2 частота колебаний равна $\omega_a = 3.4$, что близко к частоте акустической ветви на границе зоны Бриллюэна. Большие периоды колебаний с $\delta\tau \cong 30$ кривых 1 и 2 соответствуют частотам $\omega_c = 0.2$ акустической ветви при малом волновом векторе. На рис. 6, б обращает на себя внимание проявляющееся и в других интервалах времени чередование частот колебаний кривой 1 с переходом от частоты ω_h к частоте $\tilde{\omega}_s$ и обратно, аналогичное чередованию частот при квантовомеханических прямых и обратных переходах между двумя уровнями. Генераторами такого чередования частот

(и это вопрос дальнейшего исследования) являются, по-видимому, процессы неупругого рассеяния солитонов со сбросом и подхватом энергии. Прохождение солитонов в эти моменты фиксируется линейными траекториями на рис. 6, а. Из рис. 6, с видно, что после образования и схлопывания поры вблизи поверхности трехатомный кластер над порой, который ранее удалялся от кристалла и затем обратно присоединился к нему, испаряется. Это испарение предваряется обнаруживаемыми по прямым траекториям столкновениями солитонов, после которых атом на поверхности основного кристалла колеблется также с частотой ПК.

На рис. 7, а, б представлены динамические зависимости при $F = F_0 + 0.5$ и $F = 500$, демонстрирующие микродинамику сублимации — прямой возгонки из твердого тела в многоатомный газ. Из рис. 7, а видно, что пятиатомный кластер испаряется без предварительного образования поры вследствие распада бисолитона. Небольшие изменения величины F при переходе от рис. 5, с к рис. 7, а указывают на узкий диапазон температур фазового перехода к испарению [1,2,18,19]. Рис. 5, с–7, а показывают, что испарение больших кластеров может происходить уже на ранней стадии диссоциации. Из рис. 7, б видно быстрое испарение бисолитона со скоростью $\tilde{v}_{bs} = 6.3$, $v_{bs} = 8 \cdot 10^5$ cm/s кластера из двух крайних атомов N и U со скоростью $\tilde{v} = 1.6$, $v = 2 \cdot 10^5$ cm/s при температуре $T \cong 2500^\circ\text{C}$ уже на верхней границе экспериментального диапазона. При еще более высокой температуре наблюдалось испарение двухатомного кластера UN каждой из компонент бисолитона.

Для сравнения с экспериментальными данными, полученными на ДИН-2ПИ, представляет интерес определение спектральной плотности (СП) при высоких температурах. Определение СП производилось по периоду стационарного состояния с использованием программы быстрого Фурье-преобразования. На рис. 8, а представлена 3D-зависимость СП $\rho(k, \omega)$ от частоты и волнового вектора, полученная при $F = 250$ (рис. 5, а). На рис. 8, б, с показана зависимость от частоты СП при фиксированном волновом векторе с $ka = \pi/4$ в центре зоны Бриллюэна. Рис. 8, б демонстрирует эту зависимость в большем диапазоне значений СП, в котором видна структура спектра вблизи малых частот, а рис. 8, с — в меньшем диапазоне с демонстрацией спектра выше акустической ветви. Видно, как трансформируются ветви фононов при конечной температуре. Сравнение с рис. 3, а показывает, что полосы оптических и акустических колебаний при увеличении температуры уширяются и смещаются в область низких частот. Пик обнаруженного ПК в щели также смещается в низкочастотную область, но медленнее. При этом на рис. 8, а, с он становится доминирующим в спектральной плотности выше уширенной ветви акустических колебаний. Между акустической ветвью, частотой ПК и оптической ветвью проявляется широкая полоса частот обнаруженных НПК, представленных на рис. 3, с. Выявленные эффекты

могут быть использованы при ранней диагностике предаварийного разложения реакторного топлива.

При работе топливных материалов в реакторах основная причина растрескивания материалов связана с

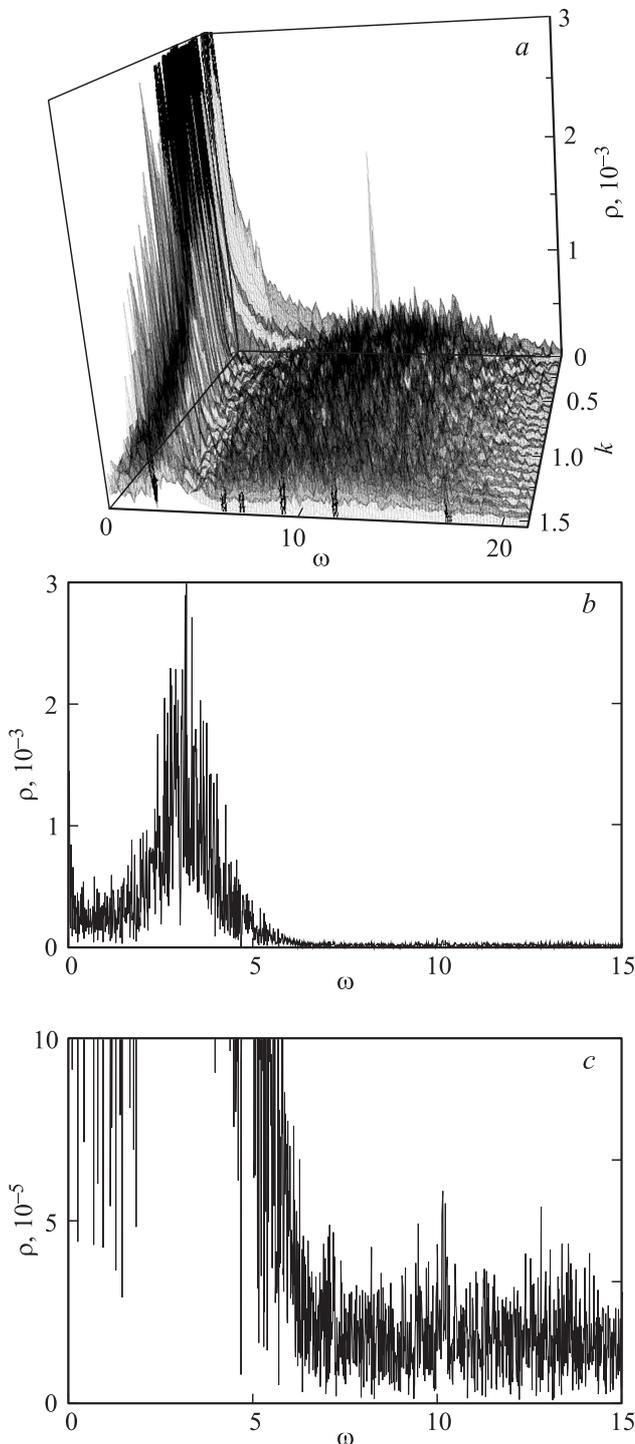


Рис. 8. Зависимость спектральной плотности от волнового вектора и частоты, демонстрирующая полосы акустических фононов, оптических фононов и поверхностных колебаний (a), и частотная зависимость спектральной плотности при волновом векторе в центре зоны Бриллюэна с демонстрацией резонанса ПК (b, c).

непрерывной „шумовой“ пульсацией плотности материалов с периодическим сжатием и разрежением и более редкими случаями непосредственного ударного динамического или термического воздействия. Образование трещин фактически является генерацией кластеров предельно больших размеров, соизмеримых с размерами кристаллов, т.е. последующей стадией диссоциации. При исследовании микродинамики образования макроскопических трещин в 1D-, 2D- и 3D-кристаллических решетках UN использовался тот же реальный потенциал Леннарда–Джонса (1). В качестве начального условия полагалось, что плотность кристалла увеличена по сравнению с равновесной плотностью. Начальное условие уменьшенной плотности отдельно не рассматривается, поскольку при этом дублируются поздние этапы динамики с первым условием увеличенной плотности. Предполагалось, что оболочка отсутствует. Компьютерное решение системы нелинейных динамических уравнений движения атомов (2) проводилось для 1D-кристаллов с числом атомов $N = 50$, для 2D-кристаллов — с числом атомов 10×10 , и для 3D-кристаллов $8 \times 8 \times 8$. На рис. 9, a для 1D-нитрида урана представлены динамические зависимости смещений атомов от времени (для U и N — жирные и тонкие линии соответственно) при начальном сжатии с постоянной решетки $a_1 = 0.976a$. Система динамических зависимостей визуализирует движение уединенных волн большой амплитуды, при неупругом столкновении которых происходит генерация НПК, образование двух динамических пор и разрыва — „трещины“ (видны на рисунке). В этом нестационарном процессе температура 2000°C , оцениваемая по средней кинетической энергии атомов 1D-кристалла, ниже экспериментальной предельной температуры устойчивости 3D-кристаллов нитрида урана 2800°C вследствие меньшего числа связей. Рис. 9, b представляет 3D-зависимость спектральной плотности от волнового вектора и частоты, необходимую для сравнения с полученными на нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ данными. Эта спектральная плотность получена с использованием быстрого Фурье-преобразования по периоду времени до образования трещины. На рис. 9, b видны ветви сверхзвуковых солитонов сжатия с групповой скоростью $v_s > v_{ac}$ и дозвуковых солитонов разрежения со скоростью $v_u < v_{ac}$, резонанс ПК с энергией 36 meV и полоса НПК. Проведен детальный анализ микродинамики неупругого рассеяния сверхзвуковых солитонов сжатия и дозвуковых солитонов разрежения. На рис. 10, a–c для моментов времени, близких к началу образования трещины на рис. 9, a представлены последовательные стоп-кадры видеоклипа, демонстрирующего изменение во времени пространственной зависимости микроплотности. На рис. 10, a происходит встреча солитона сжатия с $\rho > 1$ и солитона разрежения с $\rho < 1$. Затем (рис. 10, b, c) следует резкое усиление отрицательного пика микроплотности, что и отражает образование трещины.

Аналогичные расчеты были проведены для 2D-кристаллов. На рис. 11 представлены последовательные кадры видеоклипа, демонстрирующего солитонную микродинамику образования пор и трещин в 2D-кристалле. На рис. 11, *a–c* представлены кадры при начальном значении $a_2 = 0.94a$. Рамка представляет границы равновесных положений. Символы 1 и 2 представляют атомы U и N соответственно. Просмотр видеоклипа показал, что после старта генерируются разбегающиеся солитоны, как и в [14], и затем после отражения от границ взаимно рассеиваются солитоны. После начальной, идеальной, но не равновесной структуры UN (рис. 11, *a*) в некоторый промежуток времени в кристалле постепенно генерируется „крестовидная“ трещина с наибольшей шириной (рис. 11, *b*). Затем эта трещина, как это видно из рис. 11, *c*, „залечивается“. На рис. 11, *d–f* представлены кадры, демонстрирующие развитие трещин при большом сжатии с $a_3 = 0.91a$. Видно разделение кристалла по диагоналям на четыре атомных

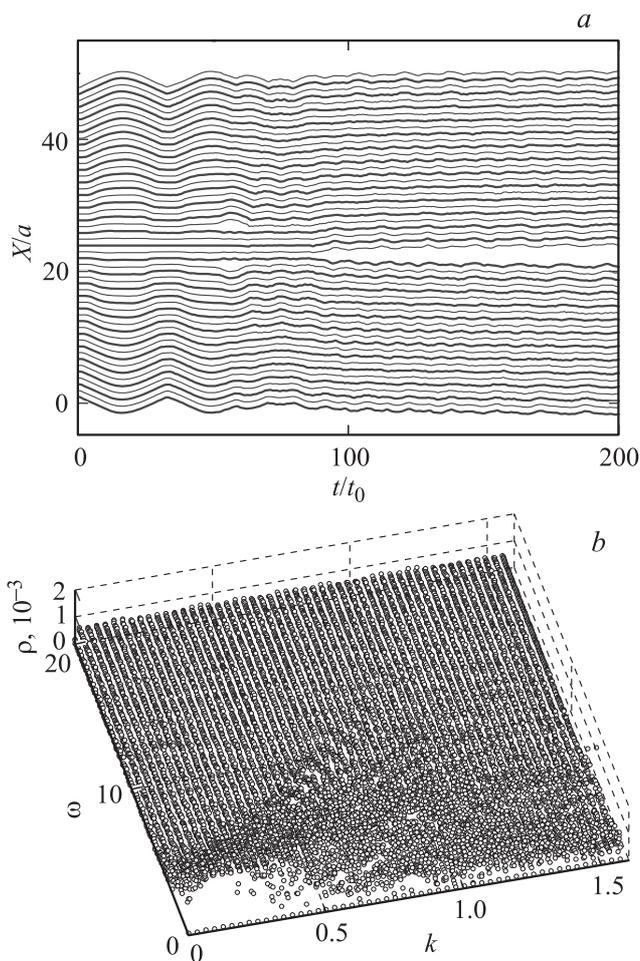


Рис. 9. *a*) Солитонная микродинамика генерации динамических пор с последующим образованием и развитием трещины при начальном сжатии с постоянной решетки a_1 . *b*) Зависимость спектральной плотности от волнового вектора и частоты, демонстрирующая солитонные ветви, резонанс ПК и полосу НПК.

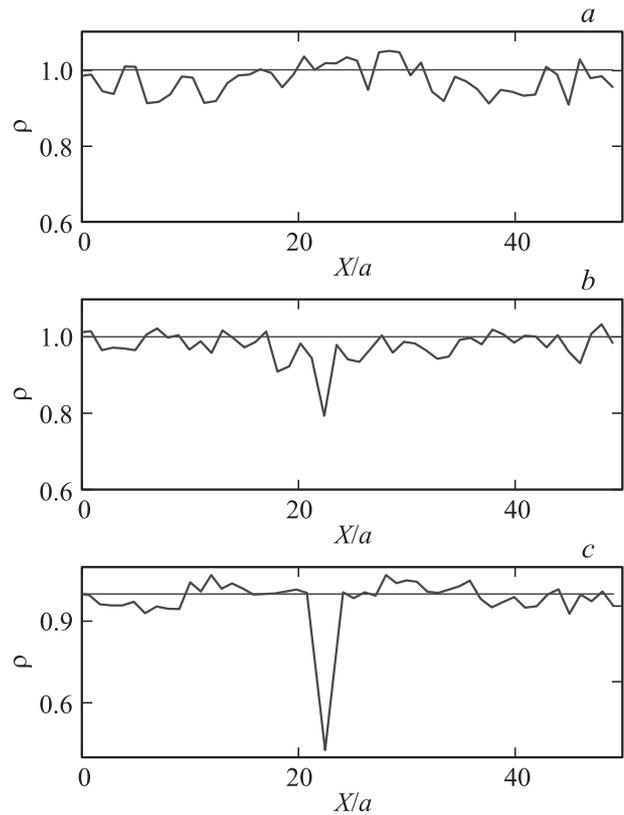


Рис. 10. Стоп-кадры видеоклипа изменения со временем пространственной зависимости микроплотности, демонстрирующие образование и развитие трещины на рис. 9. τ : *a* — 82, *b* — 86, *c* — 90.

ансамбля двух типов в точном соответствии с исходной симметрией (рис. 11, *a*), определяемой разницей масс атомов U и N. После первого кадра типа рис. 11, *a* на рис. 11, *d* происходит развитие центральной динамической поры. Затем на рис. 11, *e* виден этап развития поры с выделением четырех атомных ансамблей двух типов по двум диагоналям рис. 11, *a*. Из рис. 11, *f* видно финальное расхождение этих кластеров.

На рис. 12 представлены позиции атомов 3D-кристалла UN $8 \times 8 \times 8$ в шести различных динамических фазах при сжатии с $a_4 = 0.9a$. На рис. 12 ось z 3D-кристалла направлена по нормали к плоскости рисунка для лучшего восприятия симметрии 3D-графика, контролирующей расчеты, в 2D-представлении. Все атомы представлены темными точками. После начального состояния с a_4 (рис. 12, *a*) кристалл расширяется до равновесных позиций, „проскакивает“ их до некоторого максимума в момент $t = 0.4t_0$ (рис. 12, *b*). Затем кристалл сжимается до равновесных позиций, проскакивает их снова до позиции внутри рамки, аналогичной показанной на рис. 12, *a*, но ближе к рамке. Затем он вновь расширяется до позиций, представленных на рис. 12, *c*, при $t = 1.6t_0$ с выделением аналогично рис. 11, *b* крестовидной трещины, но в 3D-пространстве. Затем кристалл сжимается с „залечиванием“ трансформирующейся крестовидной

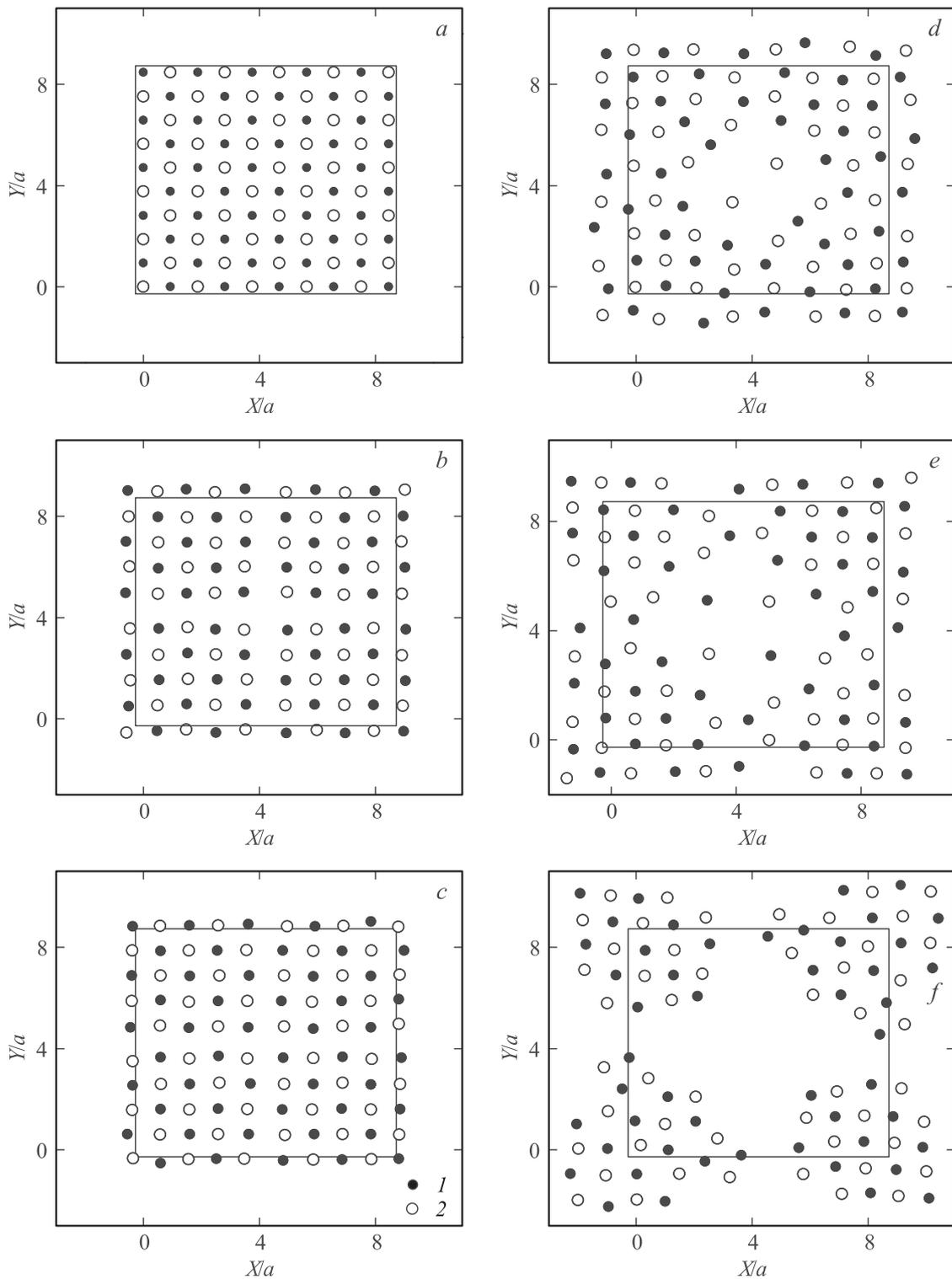


Рис. 11. Образование с последующим „залечиванием“ крестовидной трещины в 2D-кристалле при постоянной a_2 (a–c) и образование крестовидной трещины с выделением четырех кластеров двух типов при постоянной a_3 (d–f). 1 — атомы U, 2 — атомы N.

трещины в момент $t = 2.6t_0$ (рис. 12, d). Далее происходит расширение внешнего слоя кристалла с началом испарения с наиболее длинных диагоналей кристалла поверхностных атомов с наименьшим числом связей при

$t = 3.5t_0$ (рис. 12, e). Наконец, после сжатия внутренней области при $t = 5.3t_0$ видно формирование кристалла $6 \times 6 \times 6$ и испарение оболочки ансамбля внешних атомов (рис. 12, f). Последовательность фаз, представленная

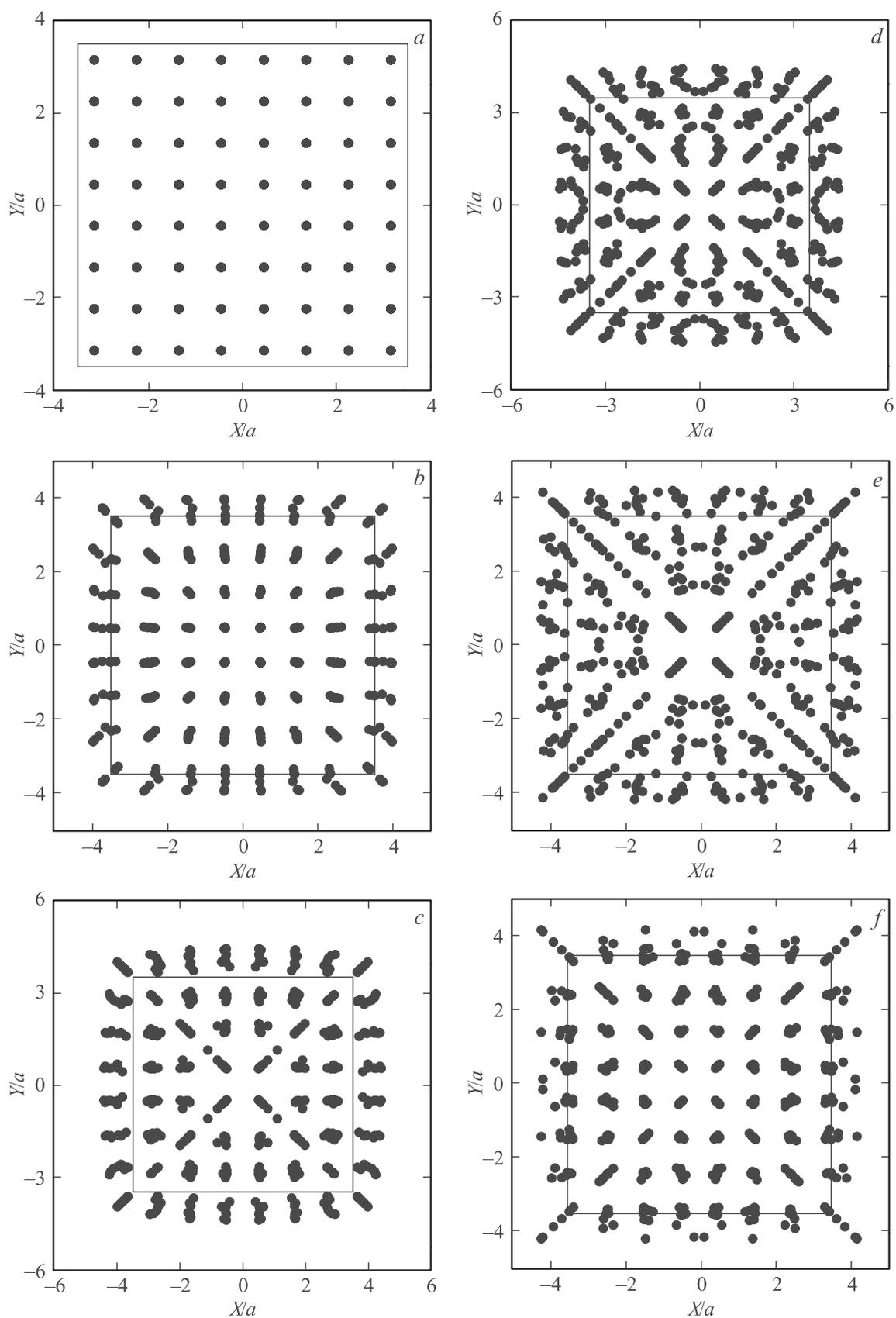


Рис. 12. Образование и „залечивание“ крестовидной трещины в 3D-кристалле (a–c) с последующим расширением и испарением поверхностных атомов (d–f).

на рис. 12, аналогична последовательности, показанной на рис. 9 для 1D-кристалла, и связана с генерацией и рассеянием солитонных волн в 3D-кристалле. При $a_5 = 0.885a$ наблюдалось финальное разделение на восемь кубических кластеров $4 \times 4 \times 4$. При еще большем начальном сжатии с $a_6 = 0.85a$ наблюдалось уже полное взрывное разрушение кристалла без выделения характерных промежуточных фаз.

4. Серфинг-диффузия атомов азота

Полученные при исследовании солитонной микродинамики образования трещин UN результаты могут быть использованы для изучения диффузии атомов азота в динамических порах, трещинах, по границам зерен и с определенной модификацией по междоузлиям. На рис. 13, *a* представлена имитирующая трещину равновесная структура из двух ограниченных оболочкой 1D-кристаллов UN с числом атомов $N = 50$ в каждом 1D-кристалле. Расстояние между 1D-кристаллами равно удвоенной равновесной длине $2a$, на центральной линии между ними находится диффундирующая частица (ДЧ) — атом азота на расстоянии a от каждого 1D-кристалла. При такой конфигурации ДЧ в точке между двумя атомами U в соответствии с (1) находится в минимуме отрицательной потенциальной энергии $E_p^{\min} = -\varepsilon/6$. Если ДЧ находится между атомами N на удалении от каждого, меньшем, чем равновесное расстояние N–N ($\sqrt{2}a$) на рис. 1, *b*, потенциальная энергия ДЧ E_p вследствие отталкивания от соседних атомов N выше E_p^{\min} . Таким образом, при движении по центральной линии ДЧ должна преодолевать барьеры и может останавливаться и колебаться в потенциальных ямах. Соответствующее отношение величины порога Δ для ДЧ между атомами N к энергии E_h гармонических колебаний ДЧ в ловушке между атомами U равно величине $\Delta E_h = 3.5$, т.е. порог подвижности может находиться в области энергий третьего-четвертого обертонов, аналогично тому как в гидридах переходных металлов [5] в спектрах неупругого рассеяния нейтронов последний (пятый) обертоном наблюдался при энергии барьера подвижности. Исследования тонкой структуры спектра колебаний несвязанных атомов азота в трещинах и порах UN в области третьего-четвертого обертонов методом нейтронной спектроскопии могут определить влияние на подвижность азота нелинейных связанных бифононов и трифононов [7,9], обнаруженных, в частности, экспериментально в гидриде титана во втором и третьем обертоне [12].

На первом этапе в качестве начального условия полагалось, что ДЧ с нулевой скоростью находится в середине (в узле $n = 24$) и одинаковая начальная скорость v крайних атомов $n = 0$ 1D-кристаллов отлична от нуля. Эта скорость равна величине $v = 5.5v_0$ с $v_0 = a/t_0 = 1.3 \cdot 10^5$ см/с, при которой наблюдалось наибольшее диффузионное смещение ДЧ в период времени $0 < t < 400t_0$. На рис. 13, *b* для периода $0 < t < 120t_0$

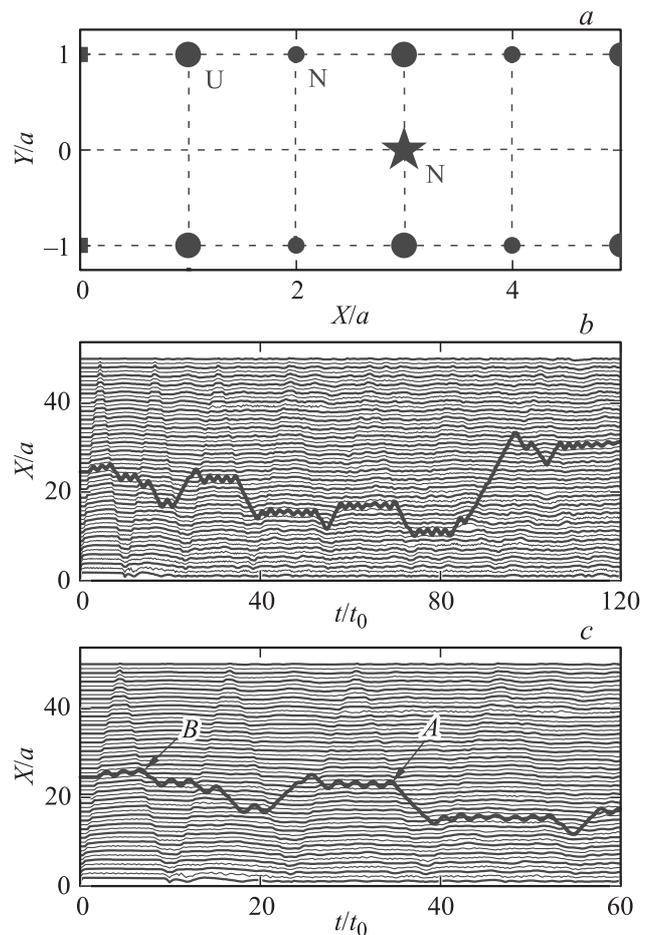


Рис. 13. Кристаллическая структура с ДЧ — атомом азота (*a*), динамическая зависимость смещения ДЧ из центра кристалла и динамические зависимости смещений атомов нитрида урана при $0 < t < 120t_0$ (*b*) и в большем по t/t_0 масштабе при $0 < t < 60t_0$ (*c*).

представлен полученный при решении системы динамических уравнений набор динамических зависимостей синхронных смещений атомов двух 1D-кристаллов. Тонкие линии представляют траектории легких атомов N, более жирные линии — траектории тяжелых атомов U. Траектория ДЧ ввиду ее исключительности представлена наиболее жирной линией. Из рис. 13, *b* видно, что динамические зависимости смещений атомов 1D-кристаллов визуализируют прямолинейные траектории движения отражающихся от границ солитонов сжатия со скоростями $v \cong 5v_0$ и дозвуковых солитонов разрежения со скоростями $v \cong 3v_0$. На рис. 13, *c* динамические зависимости представлены в большем масштабе при $0 < t < 60t_0$. Видно, что большие смещения ДЧ вниз происходят при совпадении направления скорости солитона и скорости атома азота в узле n при столкновении в этом же узле n солитона и ДЧ. Некоторые моменты таких столкновений на рис. 13, *c* указаны стрелками A, B. В определенной степени хаотизация колебаний и смещений ДЧ связана с варьирующимся от-

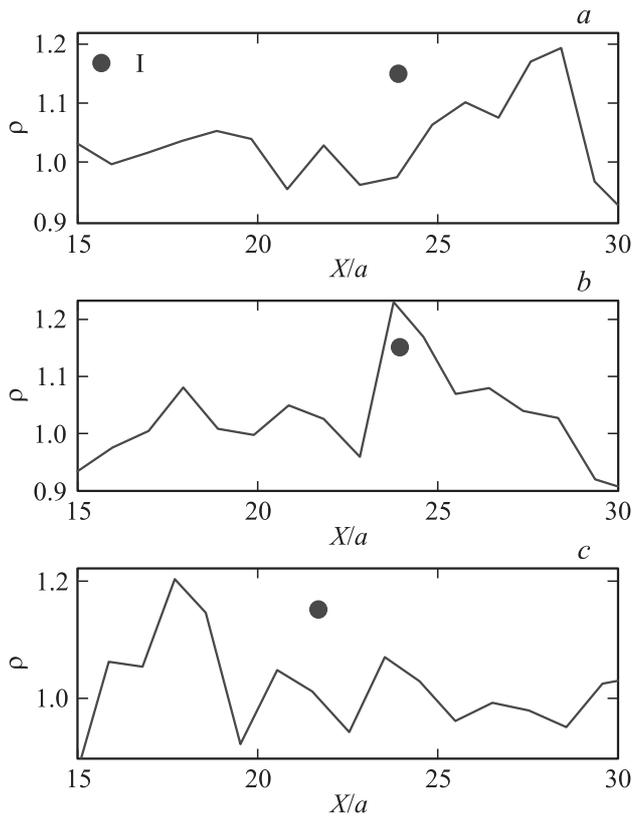


Рис. 14. Стоп-кадры видеоклипа изменения со временем пространственной зависимости микроплотности, демонстрирующие как моменты серфинг-диффузии подход солитона справа к ДЧ в точке *A* на рис. 13, *c* (*a*), захват и ускорение ДЧ солитоном (*b*) и уход солитона от ДЧ влево (*c*). ДЧ представлена точкой *I*.

ношением некратных частот колебаний ДЧ в ловушках и частот возврата солитонов, отражающихся от границ. На полученной 3D-зависимости спектральной плотности колебаний атомов 1D-кристаллов от волнового вектора и частоты, как и на рис. 9, *b*, проявляется ряд спектральных прямых со сверхзвуковыми групповыми скоростями $v_s < v < 3.5v_s$, а также полосы дозвуковых солитонов с $v < v_s$.

На рис. 14 представлены три последовательных стоп-кадра видеоклипа изменения во времени пространственной зависимости микроплотности. ДЧ представлена точкой *I*, „псевдослучайно“ смещающейся по горизонтали на условной линии $\rho = 1.18$. На рис. 14, *a* для точки *A* (рис. 13, *c*) с $t = 34.3t_0$ виден солитонный максимум микроплотности, приближающийся справа к ДЧ. На рис. 14, *b* ($t = 34.7t_0$) ДЧ находится в максимуме микроплотности. На рис. 14, *c* ($t = 35.7t_0$) солитон микроплотности опережает ДЧ, которая после столкновения с солитоном совершает, как это видно из рис. 13, *c* (точка *A*), диффузионный „скачок“ на расстояние $10a$ в область меньших n . При $t = 160t_0$ ДЧ после столкновения с солитоном совершала скачок на $20a$, но уже в область больших n . При этом наблюдался инвертированный по

направлению относительно рис. 14 сценарий подхода солитона к ДЧ (в данном случае слева), захвата им ДЧ, ускорения ДЧ и ухода солитона от ДЧ вправо. С использованием соответствующей аналогии диффузия такого типа может рассматриваться как быстрая серфинг-диффузия легкой ДЧ на высокоамплитудных солитонных волнах стабилизирующей подрешетки тяжелых атомов урана и подрешетки азота. Можно получить оценку коэффициента диффузии, соответствующего рис. 13, 14. Средний квадрат длины L смещения ДЧ за время $t \approx 100t_0$ составляет величину $L^2 \approx 100a^2$, что при энергии $\varepsilon = 4.17$ eV дает для коэффициента диффузии $D = L^2/t$ величину $D = 3.2 \cdot 10^{-3}$ см²/с. Эта величина находится вблизи верхней границы диапазона значений коэффициентов диффузии легких компонентов тугоплавких соединений, в том числе и соединений урана [30]. Соответствующее значение температуры $T = 1800^\circ\text{C}$ находится в диапазоне температур диффузии легких

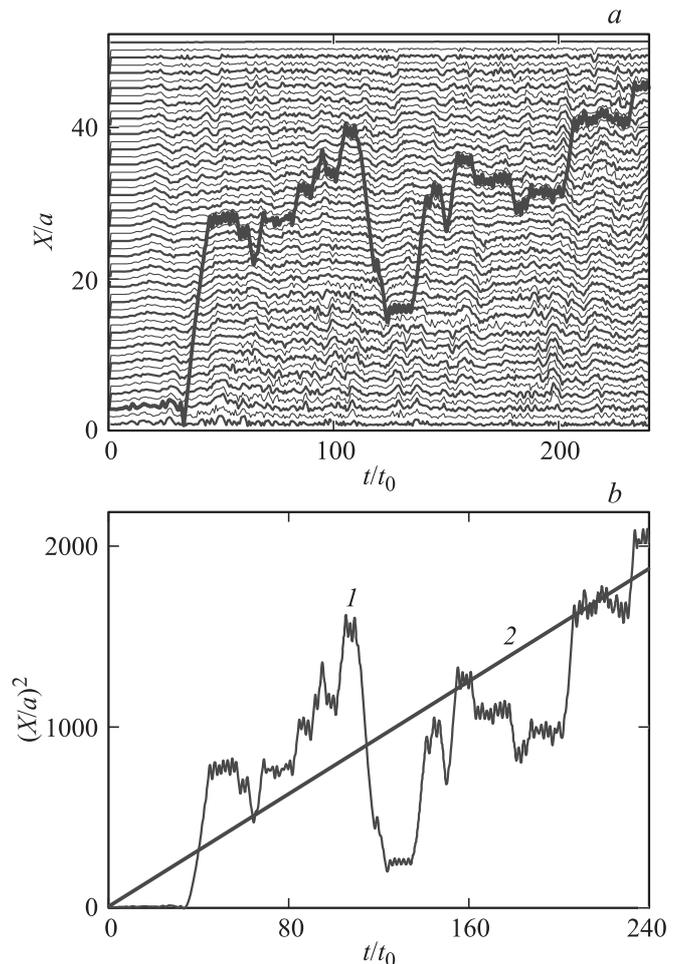


Рис. 15. *a*) Динамические зависимости диффузионных смещений ДЧ и смещений атомов кристалла при непрерывной генерации энергии на границе кристалла. *b*) Зависимость квадрата диффузионных смещений ДЧ от времени с возрастающей, линейной в среднем зависимостью от времени, позволяющей оценить коэффициент диффузии. Линии 1, 2 поясняются в тексте.

компонентов соединений урана [5]. Полученное значение коэффициента диффузии существенно превышает величину коэффициента диффузии азота $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, определенную экспериментально в [31]. Отметим, что прямое сопоставление этих значений затруднительно, поскольку в [31] определение коэффициента диффузии проводилось в диапазоне температур 1700–2000°С при внешнем давлении 100–600 Торг азотного газа на образцы нитрида урана, в которых техническими средствами минимизировалось число зерен.

В случае непрерывной генерации энергии внешним источником на одной границе и отвода энергии соответствующим механизмом затухания на другой границе устанавливается стационарное состояние с генерацией солитонов и соответствующим дробовым эффектом [1,2,18,19]. Серфинг-диффузия легких атомов на этих солитонах может существенно определять коэффициент диффузии. На рис. 15, *a* представлены динамические зависимости смещений атомов 1D-кристаллов и ДЧ, находящейся при старте в узле $n = 2$ между атомами U, при непрерывной стохастической генерации энергии на границе $n = 0$ с представленной в (2) интенсивностью $F(-0.5 + \text{rnd}(1))$ при $F = 30$ без обрезывающего временного фактора. Отвод энергии с затуханием при „трении“ определяется константой $\gamma = 400$ в конечном уравнении $n = N$ с дополнительным членом $-\gamma dx_N/dt$ [1,2,18,19]. При детальном анализе динамических зависимостей было установлено, что в данном случае, как и на рис. 13, 14, феноменологические диффузионные „скачки“ ДЧ на рис. 15, *a* с точки зрения микродинамики серфинг-диффузии определяются ускоряющими ДЧ столкновениями с солитонами. На рис. 15, *b* представлена зависимость квадрата координаты ДЧ от времени (кривая 1), соответствующая рис. 15, *a*. Эта зависимость осциллирует вблизи линейной зависимости от времени (прямая 2), что подтверждает диффузионный характер движения ДЧ. Определяемый по рис. 15, *b* стандартным способом коэффициент термодиффузии (в данном случае серфинг-диффузии), имеет такую же, как и для рис. 13, 14, большую величину $D = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ при той же температуре. Полученные результаты показывают, что микродинамический механизм солитонной серфинг-диффузии легких компонентов может существенно определять диффузионный массоперенос в топливных материалах.

5. Заключение

Методами компьютерного моделирования и рассеяния нейтронов исследована микродинамика высокоамплитудных нелинейных колебаний кристаллических двухатомных решеток типа нитрида урана при температурах $T = 600\text{--}2500^\circ\text{C}$ вблизи порогов диссоциации и разрушения. В спектральной щели между полосами частот акустических и оптических фононов кристаллов с открытой поверхностью обнаружена ветвь гармонических

поверхностных колебаний нового типа — генетических предвестников нелинейных поверхностных колебаний. Частота нелинейных поверхностных колебаний при увеличении амплитуды колебаний атомов смещается в низкочастотную область от зоны оптических фононов к частоте поверхностных гармонических колебаний и затем после замедления к полосе акустических колебаний. Для поверхностных колебаний представлены пространственная зависимость волновой функции и зависимость частоты от основных параметров. На нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ в спектрах рассеяния медленных нейтронов на нитриде урана экспериментально обнаружены резонансы этих поверхностных колебаний и полосы нелинейных поверхностных колебаний в щели, а также высшие обертоны оптических колебаний. Решение системы динамических уравнений с использованием межатомного потенциала Леннарда–Джонса показало, что в 1D-, 2D- и 3D-кристаллах солитоны и бисолитоны инициируют образование и схлопывание динамических пор с генерацией таких поверхностных колебаний на границах полостей, испарение атомов и атомных кластеров, образование трещин и разрушение материала. Оцениваются соответствующие температуры. Обнаружены непрерывные переходы частоты колебаний атомов азота от частоты поверхностных колебаний к частоте оптических колебаний и обратно, связанные с неупругим рассеянием солитонов со сбросом и подхватом ими энергии. Показано, что генерация трещин происходит при неупругом рассеянии сверхзвуковых солитонов сжатия и дозвуковых солитонов разрежения. В 2D- и 3D-кристаллах на ранней стадии разрушения обнаружены „залечивающиеся“ фазы с крестообразными 2D- и 3D-трещинами. Представлены испаряющиеся многоатомные ансамбли последующих стадий. Приведены результаты решения системы нелинейных динамических уравнений для системы „легкий атом азота в трещине между двумя кристаллами нитрида уран“. Рассмотрены механизмы однократной импульсной генерации колебаний и стохастической генерации колебаний на одной границе с затуханием колебаний на другой границе вследствие „трения“. Показано, что стохастический массоперенос атомов азота в трещинах и по границам зерен может осуществляться обнаруженным эффективным динамическим механизмом серфинг-диффузии легких атомов азота на высокоамплитудных солитонных волнах основной стабилизирующей подрешетки тяжелых атомов урана и подрешетки азота. Соответствующий коэффициент диффузии находится на верхней границе экспериментального диапазона коэффициентов диффузии атомов топливных материалов.

Список литературы

- [1] V.A. Semenov, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Cryst. Rep. **56**, 1149 (2011).
- [2] O.A. Дубовский, A.B. Орлов, B.A. Семенов. ФТТ **53**, 1861 (2011).

- [3] В.А. Семенов, Ж.А. Козлов, В.М. Морозов, А.В. Пучков, В.В. Савостин, Е.Л. Ядровский. Препринт ФЭИ-3176. Обнинск (2009). 11 с.
- [4] 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).
- [5] S. Ikeda, L.J. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 563 (1987).
- [6] A.A. Aczel, G.E. Granroth, G.J. Mac Dougall, W.J.L. Buyers, D.L. Abernathy, G.D. Samolyuk, G.M. Stocks, S.E. Nagler. arXiv:1206.3597v2 [cond-mat.mtrl-sci] 22 Jun 2012.
- [7] В.М. Агранович. *ФТТ* **12**, 562 (1970).
- [8] V.M. Agranovich, O.A. Dubovskiy. *Optical properties of mixed crystals*. North-Holland, Amsterdam (1988). 437 p.
- [9] V.M. Agranovich, O.A. Dubovskiy, A.V. Orlov. *Phys. Lett. A* **119**, 83 (1986).
- [10] В.М. Агранович, О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **32**, 2387 (1990).
- [11] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **32**, 2407 (1990).
- [12] A.I.Kolesnikov, M.Prager, J.Tomkinson, I.O.Bashkin, V.Yu.Malyshev, E.G.Ponyatovskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 5927 (1991).
- [13] А.Н. Ораевский, М.Ю. Судаков. *ЖЭТФ* **92**, 4 (1987).
- [14] O.A. Dubovskiy, A.V. Orlov. *Cryst. Rep.* **56**, 42 (2011).
- [15] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **52**, 846 (2010).
- [16] M.E. Manley, D.L. Abernathy, N.I. Agladze, A.J. Sievers. *Sci. Rep.* **1**, 1 (2011).
- [17] А.В. Савин, О.В. Гендельман. *ФТТ* **43**, 341 (2001).
- [18] О.А. Дубовский, В.А. Семенов, А.В. Орлов. *ФТТ* **55**, 354 (2013).
- [19] О.А. Дубовский, В.А. Семенов, А.В. Орлов. *ФТТ* **56**, 31 (2014).
- [20] A.V. Orlov, O.A. Dubovskiy. *Cryst. Rep.* **56**, 55 (2011).
- [21] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **55**, 1590 (2013).
- [22] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 482 (2008).
- [23] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 509 (2012).
- [24] А.В. Орлов, О.А. Дубовский. *ФТТ* **56**, 45 (2014).
- [25] О.А. Дубовский. *ФТТ* **12**, 3054 (1970).
- [26] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 244 с.
- [27] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии*. Наука, М. (1975). 374 с.
- [28] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **38**, 1221 (1996).
- [29] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **38**, 1931 (1996).
- [30] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, М. (1976). 557 с.
- [31] J.V. Holt, M.Y. Almassy. *J. Am. Chem. Soc.* **12**, 631 (1969).