

10,13

Солитонная микродинамика мультифазной теплопроводности топливных материалов типа двуокиси урана с генерацией поверхностных колебаний нового типа

© 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 28 ноября 2014 г.)

Методами нейтронной спектроскопии и компьютерного моделирования исследуется микродинамика высокоамплитудных нелинейных колебаний атомов в кристаллах типа UO_2 , PuO_2 , ThO_2 со структурой флюорита. На нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ в UO_2 обнаружена тонкая структура мультирезонансной спектральной плотности колебаний. Представлена интерпретация температурной зависимости коэффициента теплопроводности UO_2 с двумя максимумами в области 500–3000 К и мультирезонансной плотности колебаний по результатам компьютерного моделирования, демонстрирующего генерацию при низких и высоких температурах одиночных солитонов и пучков солитонов. Показано, что максимум коэффициента теплопроводности при 500 К определяется переносом энергии солитонами. Уменьшение коэффициента теплопроводности в интервале 500–2000 К определяется солитон-солитонным рассеянием. Увеличение теплопроводности в диапазоне 2000–3000 К определяется генерацией пучков солитонов с образованием динамических пор. В кристаллах типа UO_2 , PuO_2 , ThO_2 между дисперсионными ветвями оптических фононов обнаружены резонансы поверхностных колебаний нового типа. Между низкочастотной оптической ветвью и акустической ветвью при конечных температурах обнаружен дополнительный резонанс, интерпретируемый как нелинейная локальная мода, в рамках квантовой теории, возможно, бифонон. При увеличении энергии возбуждения между этим резонансом и акустической ветвью в UO_2 фиксировались солитонные ветви с возрастающей скоростью, пересекающие в фазовой плоскости полосу нелинейной локальной моды.

1. Введение

Исследование термодинамических характеристик кристаллических материалов типа UO_2 , PuO_2 , ThO_2 привлекает в последнее время особое внимание в связи с перспективностью использования наномодификации двуокиси урана как реакторного топлива [1]. При этом необходимо на стадии проектной оптимизации энергетического баланса и при эксплуатации учитывать изменение термодинамических характеристик топливного материала при варьировании температуры. В [1–7] исследовались динамические характеристики и температурные зависимости коэффициента теплопроводности (ТЗКТ) UO_2 в широком интервале температур 500–3000 К. В [1] был отмечен ряд особенностей ТЗКТ для образцов, изготовленных, в отличие от [2–7], по нанотехнологии. На нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ в ОИЯИ при высоких температурах до 1500 К проводятся измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов на нитриде урана и UO_2 с целью изучения спектров колебаний кристаллических решеток этих материалов [8–10]. Эти спектры колебаний непосредственно определяют термодинамические характеристики топливных материалов при высоких температурах.

Теоретические исследования в этом направлении ранее проводились в рамках традиционного подхода с использованием для представления коэффициента теплопроводности (КТ) положений газокинетической те-

рии, трансформированных применительно к низкоамплитудным фононным колебаниям в конденсированных средах. В [2–7] такое представление использовалось со стандартным включением в КТ феноменологических параметров — теплоемкости, длины и времени свободного пробега фононов и т.д. Расчет этих параметров проводился в предположении слабого ангармонизма 3-го и, в крайнем случае, 4-го порядка в соответствующих разложениях теории возмущений по величине амплитуды колебаний кристаллической решетки. Это априори ограничивает область применения диапазоном низких температур. При высоких температурах, как показало развитие теории высокоамплитудных нелинейных колебаний кристаллических решеток, вследствие нелинейности колебаний атомов генерируются принципиально новые нелинейные колебания специфической формы — солитоны, кноидальные волны, бризеры и т.д. с энергиями выше предельной энергии фононных колебаний, только и учитываемых в теплоемкости при газокинетическом феноменологическом подходе. Поэтому необходимо либо создание принципиально новой теории теплопроводности, использующей как начальное приближение не гармонические малоамплитудные косинусоидальные, а нелинейные кноидальные волны с варьруемой амплитудой, либо обобщение газокинетического подхода с дополнительным включением в КТ высокоэнергетических нелинейных мод колебаний, скоростей и длин пробега квазичастичных солитонов.

Последнее более естественно по сравнению с волновыми фононами — не частицами, для которых введение длин пробега искусственно. В ряде работ для кинетических коэффициентов рассчитывались соответствующие автокорреляционные двухчастичные функции Кубо. Эти функции учитывали только обусловленные ангармонизмом колебаний процессы двухфононного рассеяния, определяющие фононную теплопроводность при низких температурах. При этом не учитывалось, например, то, что, кроме несвязанных двухфононных состояний — состояний диссоциированных взаимно рассеивающихся фононов, вследствие ангармонизма существуют и связанные двухфононные состояния — бифононы с энергией вне полосы энергий двухфононных состояний [11,12]. Связанные трехфононные колебания — трифононы нового типа были обнаружены в [13]. Не учитывались в процессах теплопроводности и другие нелинейные высокоамплитудные волны [14,15]. Нелинейные волны различного типа наблюдались в экспериментах. Так самолокализованные колебания солитонного типа при высокой температуре наблюдались в спектрах рассеяния нейтронов на уране в α -фазе [16]. Связанные трифононы нового типа, обнаруженные в [13], наблюдались в [17] при рассеянии нейтронов на гидриде титана. В [18] было показано, что при определенных условиях в кристаллах могут генерироваться динамические солитонные суперрешетки. В [19] экспериментально с использованием неупругого рассеяния нейтронов по расщеплению дисперсионной оптической ветви NaI фиксировалась такая динамическая солитонная суперрешетка. Теплопроводность в $1D$ системе взаимодействующих нелинейных ротаторов исследовалась в [20].

Солитонная микродинамика высокотемпературной теплопроводности урана и плутония в области мартенситных фазовых переходов исследовалась в [21]. В [22] при определении огибающей высокоамплитудного нелинейного солитона в дополнение к солитону общего вида был обнаружен и новый тип возбуждения с провалом в центральной части огибающей, т.е. возбуждения типа „сильно связанного“ бисолитона. При этом использовался новый метод расчета, стартующего с малоамплитудного гармонического крыла солитона — точного неоднородного решения гармонического приближения. В [23] 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 связанные“ 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 [24]. Экспериментально „связанные“ многофононные колебания увеличивающейся кратности проявляются в виде узких и высоких спектральных пиков на фоне низких широких обертоновых полос диссоциированных несвязанных многофононных

колебаний той же кратности. Солитоны классической нелинейной физики колебаний как связанные мультифононные комплексы квантовой теории исследовались в [25]. В [26] были обнаружены солитоны принципиально нового „ондуляторного“ типа, генерирующие при взаимном неупругом рассеянии зародыши новых фаз при мартенситных фазовых переходах.

Во 2-й части приводятся используемые потенциалы Леннарда–Джонса межатомного взаимодействия, соответствующие динамические уравнения и их малоамплитудные фононные решения с представлением поверхностных колебаний нового типа для кристаллов типа UO_2 , PuO_2 , ThO_2 . Представлена полученная на нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ мультирезонансная спектральная плотность (СП) колебаний UO_2 . В 3-й части представлены результаты исследования солитонной микродинамики колебаний атомов при различных по величине стартовых смещениях атомов на границе кристалла и соответственно различных температурах. В 4-й части приводятся результаты исследования солитонной микродинамики при стохастической генерации колебаний на одной границе кристалла и отводе энергии на противоположной границе с образованием градиента температуры, определяющего КТ. Приводятся экспериментальные и расчетные зависимости КТ UO_2 от температуры. Сравнение результатов 3-й и 4-й частей позволяет определить основные эффекты солитонной микродинамики теплопроводности, определяющие особенности немонотонной ТЗКТ и тонкую мультирезонансную СП колебаний UO_2 .

2. Потенциалы, динамические уравнения, дисперсия фононов и поверхностные колебания нового типа

На рис. 1, *a* представлена приведенная в [2] общая $3D$ -структура расположения атомов урана и кислорода — дисков и колец в базовом кубике кристалла двуокиси UO_2 с гранецентрированной кубической решеткой. Выделена одна пространственная диагональ с двумя атомами U в углах кубика, и двумя ближайшими к этим атомам U атомам O на диагонали. На периодическом продолжении этой диагонали в ближайшем окружении каждого атома U будут находиться два атома O, составляя „квасимолекулу“ UO_2 . Период $3D$ -кристаллической решетки группы $Fm\bar{3}m$ с трехатомной (UO_2) элементарной ячейкой равен $r = 5.47$ Å. Проведено компьютерное моделирование нанокристалла из 27 таких кубиков, рис. 1, *a*, составленных при соответствующих смещениях на постоянную решетки в кубик Рубика. На рис. 1, *b* в $3D$ -пространстве представлен этот нанокристалл в полученной компьютерным вращением координатных осей проекции, при которой пространственная диагональ кубиков рис. 1, *a* направлена по нормали к плоскости рисунка. На рис. 1, *b* видна стандартная $2D$ -структура

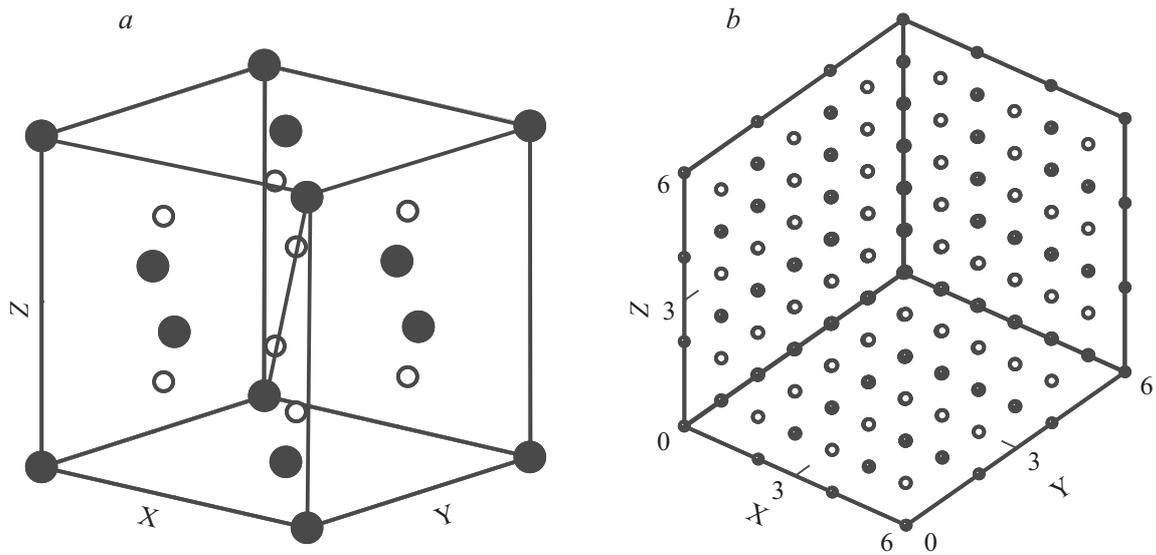


Рис. 1. Кристаллическая структура двуокиси урана, элементарный кубик. *a* — кольца — атомы O, жирные точки — атомы U. *b* — гексагональная плотная упаковка в проекции, при которой пространственная диагональ ортогональна плоскости рисунка.

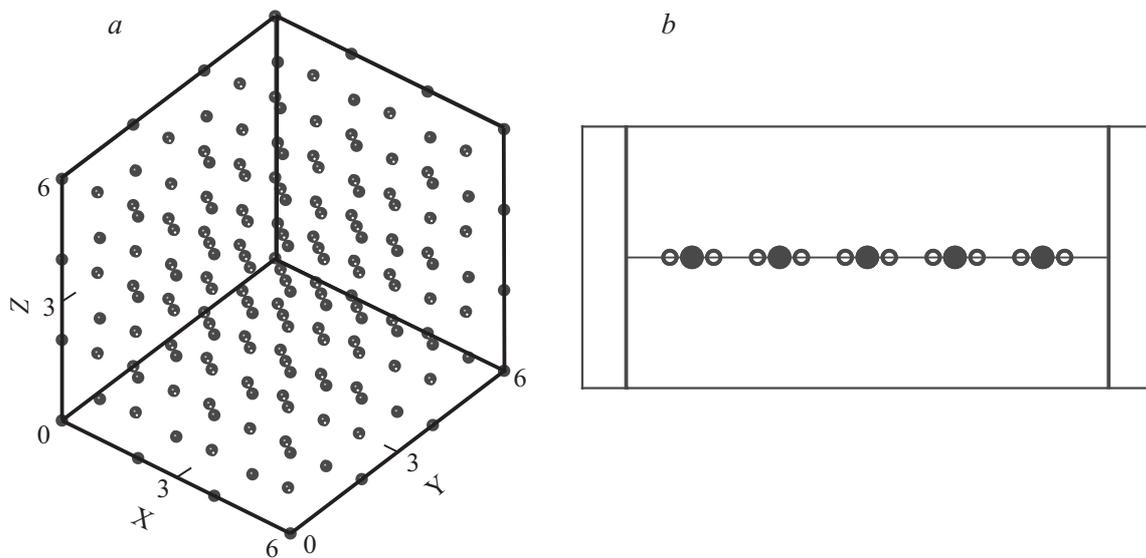


Рис. 2. Представление кристаллической структуры UO_2 с выделением 1D-кристаллических цепочек. *a* — пространственная диагональ под небольшим углом относительно нормали к плоскости рисунка, *b* — 1D-кристалл UO_2 .

гексагональной плотной упаковки атомов. Компьютерное вращение осей показало, что за каждым атомом на рис. 1, *b* находится 1D-кристаллическая цепочка атомов, ортогональная к поверхности рисунка. На рис. 2, *a* для демонстрации этих цепочек кристаллическая структура представлена в проекции, при которой пространственная диагональ рис. 1, *a* направлена под небольшим наклоном относительно нормали к плоскости рисунка. Рис. 1, *b* и рис. 2, *a* демонстрируют, что атомы U и O расположены в виде набора 1D-кристаллических цепочек, направленных вдоль пространственной диагонали. Эти цепочки удалены друг от друга на расстояние порядка постоянной решетки и периодически смещены вдоль

направления цепочек. Каждая такая цепочка состоит из трехатомных „кластеров“ O–U–O, разделенных промежутками, вдвое большими, чем межатомное расстояние в „квасимолекуле“ UO_2 . На рис. 2, *b* часть такой 1D-кристаллической цепочки представлена отдельно. Каждый атом U в „квасимолекуле“ UO_2 имеет близкими соседями на удалении $a(\sqrt{3}/4)r = 2.37 \text{ \AA}$ два атома O, и расстояние между ближайшими атомами O двух соседних „квасимолекул“ равно $2a$. Появление двухатомных комплексов на границах связано с „обрезанием“ атомов O квазимолекул UO_2 гранями „кубика Рубика“. На рис. 2, *b* представлен 1D-кристалл из пяти „квасимолекул“. Постоянная кристаллической структуры при

этом равна $4a$. В этом $1D$ -кристалле атомы O наиболее близки к соответствующим атомам U и наиболее близки сами „квазимолекулы“. Как это видно на рис. 2, a , межцепочечное расстояние больше расстояний $O-O$ и $U-O$ в $1D$ -цепочках. В макропластинах, толщина которых гораздо меньше линейных размеров плоскости и плоскости ортогональны направлению пространственных диагоналей, поперечный перенос энергии тепловых колебаний будет осуществляться продольными колебаниями атомов в таких $1D$ -кристаллических цепочках. Второстепенное межцепочечное взаимодействие может быть существенным только на границах.

Как известно, Ферми, Паста и Улам [27] при изучении нелинейных высокоамплитудных продольных колебаний в кристаллических системах из 32 и 64 связанных нелинейных осцилляторов обнаружили принципиально новый эффект возврата. Следуя этому методу, нами на первом этапе исследовалась солитонная микродинамика продольных колебаний атомов представленно-го на рис. 2, b кристалла с числами атомов $N_1 = 60$, $N_1 = 90$ и $N_1 = 180$ и соответствующими числами „квазимолекул“, $N_2 = 20$, $N_2 = 30$ и $N_2 = 60$. Поскольку в экспериментах на нейтронном спектрометре в целях безопасности образцы находятся в прочных оболочках, полагалось, что концевые атомы $1D$ -кристалла рис. 2, b при соответствующем потенциале взаимодействуют с неподвижными атомами оболочки, представленной на рис. 2, b широкими граничными полосами.

При исследовании солитонной микродинамики использовались следующие потенциалы Леннарда–Джонса взаимодействия двух атомов U и O на расстоянии r_{UO} и двух атомов O на расстоянии r_{OO}

$$V_{UO}(r_{UO}) = (\varepsilon/12) ((a/r_{UO})^{12} - 2(a/r_{UO})^6),$$

$$V_{OO}(r_{OO}) = (\varepsilon/12) ((2a/r_{OO})^{12} - 2(2a/r_{OO})^6). \quad (1)$$

Эти потенциалы, в отличие от других, часто используемых в нелинейной теории колебаний потенциалов, имеют корректные асимптотики при предельно больших и предельно малых межатомных расстояниях, необходимые при изучении высокоамплитудных колебаний. В (1) константа ε определяет энергии связанных равновесных состояний, при которых $dV(r)/dr = 0$. Взаимодействие граничных атомов с оболочкой определяется потенциалом V_{OO} . Более подробная детализация потенциалов не проводилась в целях сокращения излишней параметризации. Например, введение двух отличающихся констант связи одного порядка для пар $U-O$ и $O-O$ несущественно изменяло принципиальные результаты при излишнем усложнении расчетов.

На рис. 3 представлен спектр колебаний UO_2 — результат обработки спектров рассеяния нейтронов на таблетках UO_2 , полученных при температуре 293 К на спектрометре ДИН-2ПИ в ОИЯИ. На рис. 3 выделяются резонансы 1–6 при $E_1 = 13$ meV (3.24 THz), $E_1 = 18$ meV, $E_3 = 21$ meV, $E_4 = 33$ meV, $E_5 = 58$ meV и $E_6 = 78$ meV с провалом $E_7 = 68$ meV (17.2 THz) между оптическими

резонансами E_5 и E_6 . Энергия связи в (1) определялась согласованием получаемых при расчетах реперных частот и энергий с приведенными экспериментальными данными. Положение первого резонанса акустической ветви E_1 и положение провала E_7 между оптическими резонансами E_5 и E_6 определяют величину $\varepsilon = 12.5$ eV с энергией связи $\varepsilon/12 = 1.04$ eV. Отметим, что рис. 3 представляет спектр колебаний поликристаллического образца с определенным уширением резонансов.

С целью последующего применения результатов работы к другим двухатомным материалам такой же структуры PuO_2 , ThO_2 и т.д. использовались безразмерные координаты атомов x_n в единицах a ($n = 0, 1, 2, \dots, N$, $N = N_1 - 1$) и время $\tau = t/t_0$, $t_0 = \sqrt{M_U a^2 / \varepsilon_{UO}}$, где M_U — масса атома урана, а для PuO_2 и ThO_2 соответствующие массы, постоянные решетки и энергии связи Pu и Th , с последующим переводом результатов в физические единицы при $t_0 = 1.06 \cdot 10^{-13}$ s. При учете взаимодействия (1) ближайших атомов система динамических уравнений движения для координат левых в „квазимолекулах“ атомов O $x_m^{(1)}$, центральных атомов U $x_m^{(2)}$ и правых атомов O $x_m^{(3)}$ с индексом $m = 0, 1, 2, \dots, G$, $G = N_2 - 1$, нумерующем „квазимолекулы“, имеет следующий вид:

$$\frac{d^2 x_m^{(1)}}{d\tau^2} = \mu \left[\left(2^{12} (x_m^{(1)} - x_{m-1}^{(3)})^{-13} - 2^6 (x_m^{(1)} - x_{m-1}^{(3)})^{-7} \right) + \left((x_m^{(2)} - x_m^{(1)})^{-13} - (x_m^{(2)} - x_m^{(1)})^{-7} \right) \right],$$

$$\frac{d^2 x_m^{(2)}}{d\tau^2} = \left[\left((x_m^{(2)} - x_m^{(1)})^{-13} - (x_m^{(2)} - x_m^{(1)})^{-7} \right) + \left((x_m^{(3)} - x_m^{(2)})^{-13} - (x_m^{(3)} - x_m^{(2)})^{-7} \right) \right] + \Phi_m(\tau),$$

$$\frac{d^2 x_m^{(3)}}{d\tau^2} = \mu \left[\left((x_m^{(3)} - x_m^{(2)})^{-13} - (x_m^{(3)} - x_m^{(2)})^{-7} \right) + \left(2^{12} (x_{m+1}^{(1)} - x_m^{(3)})^{-13} - 2^6 (x_{m+1}^{(1)} - x_m^{(3)})^{-7} \right) \right],$$

$$\Phi_m(\tau) = F(-0.5 + rnd(1))\delta_{m,0} - \gamma \frac{dx_m^{(2)}}{d\tau} \delta_{m,G}. \quad (2)$$

В (2) параметр $\mu = M_U/M_O$ определяет отношение масс U и O . Функция Φ в (2) с $rnd(1)$ — генератором случайных чисел в интервале $(0, 1)$ представляет внешнее воздействие, генерирующее с интенсивностью F энергию на левой границе кристалла. Параметр γ определяет интенсивность поглощения этой энергии вследствие „трения“ на противоположной границе.

Представляет интерес исследование спектра и собственных волновых функций фононных колебаний с предельно малыми смещениями атомов из равновесных положений $\delta x_m^{1,2,3}$ с частотой ω . Для бесконечного кристалла система динамических уравнений с решениями в виде плоских волн $\delta x_m^{(1,2,3)}(\tau) = \delta x^{(1,2,3)} \exp\{i[km - \omega\tau]\}$ с

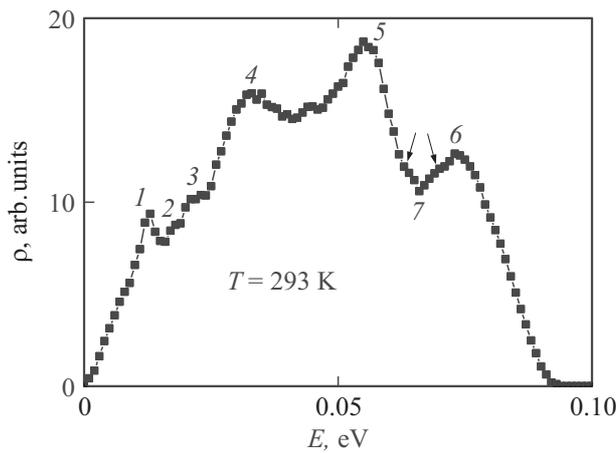


Рис. 3. Экспериментальная спектральная плотность UO_2 , полученная на спектрометре ДИН-2ПИ. 1–6 — выделенные резонансы, 7 — провал в щели между резонансами 5 и 6.

волновым вектором k в диапазоне $0 < k < \pi$ приводится к системе 3-х уравнений

$$\begin{aligned} \omega^2 \delta x^{(1)} &= 7.5\mu \delta x^{(1)} - 6\mu \delta x^{(2)} - 1.5\mu \exp(ik) \delta x^{(3)}, \\ \omega^2 \delta x^{(2)} &= -6\delta x^{(1)} + 12\delta x^{(2)} - 6\delta x^{(3)}, \\ \omega^2 \delta x^{(3)} &= -1.5\mu \exp(ik) \delta x^{(1)} - 6\mu \delta x^{(2)} + 7.5\mu \delta x^{(3)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Условие равенства нулю соответствующего (3) детерминанта определяет обратную дисперсионную зависимость $k = k(\omega)$

$$\begin{aligned} k &= \arccos \left[1 - \left(\frac{1}{12\mu\omega_v^2} \right) \omega^2 (\omega^2 - \omega_v^2) (\omega^2 - \omega_d^2) \right], \quad (4) \\ \omega_v &= \sqrt{9\mu}, \quad \omega_d = \sqrt{12 + 6\mu}. \end{aligned}$$

Как дисперсионное уравнение в стандартном представлении для определения зависимости $\omega = \omega(k)$ соотношение (4) является кубическим уравнением по ω^2 и имеет три решения $\omega_{1,2,3}(k)$ в соответствующем аналитическом виде, не приводимом для краткости. Разложение по малым величинам $k \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ в (4) дает предельную дисперсионную зависимость $\omega = v_s^{\text{ac}} k$, где скорость звука $v_s^{\text{ac}} = \omega_d^{-1} \sqrt{6\mu} = 0.94$. Технически проще использовать обратную дисперсионную зависимость $k(\omega)$ (4), которая при графическом представлении после инвертирования к стандартному виду демонстрирует все три ветви $\omega_{1,2,3}(k)$. На рис. 4, а в фазовой плоскости ωk дисперсионная зависимость (4) представлена тремя кривыми — акустической ветвью 1, низкочастотной оптической ветвью 2 и высокочастотной оптической ветвью 3. Как это следует из (4) величины $\omega_v = 11.6$ и $\omega_d = 10$ определяют частоты оптической ветви 3 и оптической ветви 2 при $k \rightarrow 0$. При этом центр верхней спектральной щели при $\omega = 10.8$ или в физических единицах энергии $E_6 = 68 \text{ meV}$ между двумя

оптическими ветвями соответствует центру провала СП, наблюдаемой на рис. 3. Отметим, что, как это следует из (3) на частоте $\omega_v = 11.6$ амплитуды колебаний равны $\delta x^{(1)} = -\delta x^{(3)}, \delta x^{(2)} = 0$. Если, как в ионном кристалле, в „квазимолекуле“ происходит разделение зарядов между U и O, то это колебания квадрупольного типа. На частоте $\omega_d = 10$ амплитуды колебаний равны $\delta x^{(1)} = \delta x^{(3)}, \delta x^{(2)} = -2\mu^{-1} \delta x^{(1,3)}$ и колебания квадрупольной в равновесии системы имеют дипольный характер. Низкочастотной оптической ветви 2 на частоте $\omega = 9.5$ соответствует на рис. 3 резонанс E_5 , высокочастотной оптической ветви 3 на частоте $\omega = 11$ соответствует на рис. 3 резонанс E_6 . Границе акустической ветви 1 с частотой $\omega = 2$ соответствует на рис. 3 резонанс E_1 .

Процедура диагонализации была проведена для ограниченного кристалла с $N_1 = 60$. Полученному набору из 58 полученных собственных частот ω_i , представленными точками на рис. 4, а, соответствует набор волновых векторов.

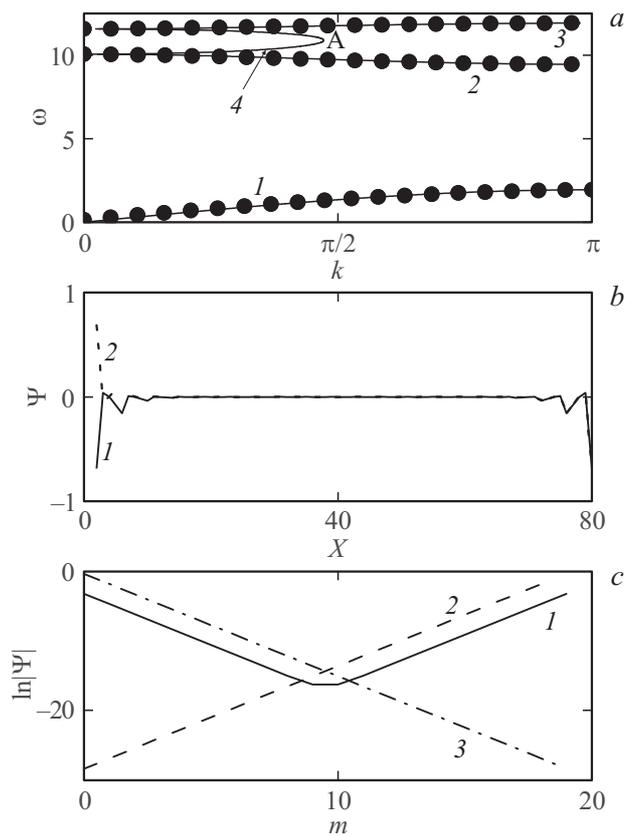


Рис. 4. Дисперсионные зависимости фононов, терм и волновые функции поверхностных колебаний нового типа. а — дисперсионные кривые акустических, оптических фононов и терм поверхностных колебаний нового типа, б — симметричные (сплошная линия) и антисимметричные (жирные точки) собственные функции поверхностных колебаний, с — логарифмы модулей собственных функций: жирная — смещения атомов U, штриховая — смещения „правых“ O, штрих-пунктирная — смещения „левых“ O.

Представляют интерес два отдельных совпадающих собственных значения частоты и две соответствующие собственные функции. Зависимости этих собственных функций $\Psi_n^{(1,2)}$ от координат X_n приведены на рис. 4, *b*. На рис. 4, *b* сплошной линией 1 представлена симметричная по отношению к центру кристалла собственная функция одной компоненты дублета частот, а жирными точками антисимметричная собственная функция другой компоненты дублета. На рис. 4, *c* приведены линейные зависимости натуральных логарифмов модулей собственных функций от соответствующих координат. Линия 1 представляет зависимости, проведенные только по компонентам, соответствующим смещениям атомов U. Линия 2 проведена по компонентам, соответствующим смещениям „правых“ атомов O. Линия 3 проведена по компонентам, соответствующим смещениям „левых“ атомов O. Видно, что пространственное затухание колебаний „правых“ атомов O непрерывно происходит при удалении от правой границы, а затухание „левых“ атомов O происходит при удалении от левой границы. При этом затухание колебаний атомов U происходит при удалении от двух границ в середину кристалла. Видно, что затухание поверхностных колебаний происходит по экспоненциальным зависимостям $\exp[-qm]$ и $\exp[-q(G-m)]$ с показателем затухания $q = 1.5$.

Пространственные зависимости рис. 4, *b*, *c* имеют вид, аналогичный, но не идентичный сечению волновых функций уникальных „поверхностных“ волн в 3D-кристаллах в ортогональном к поверхности кристалла направлении. Известно лишь небольшое число таких поверхностных волн с экспоненциальным затуханием. Это поверхностные волны Рэлея в ограниченных одноосных кристаллах [28], поверхностные поляритонные волны [29,30], поверхностные волны в UN [24] и т.д. Колебательные возбуждения такого типа существенно отличаются, например, от колебательных возбуждений примесных адатомов на поверхности кристаллов, которые только „смешиваются“ с колебательной системой кристалла. Наряду с общим экспоненциальным затуханием обнаруженные в UO_2 поверхностные волны отличаются от других поверхностных волн [24,29,30] необычным поведением представленных на рис. 4, *b*, *c* волновых функций, определяющих смещения атомов O и U.

Аналитическое представление таких поверхностных колебаний производится формальной заменой волнового вектора на мнимый волновой вектор $k \rightarrow iq$ в дисперсионном уравнении (4). При этом квазидисперсионная зависимость для поверхностных колебаний имеет вид

$$q = \text{Arch} \left[1 - \omega^2 (\mu^{-1} + 0.5) + \omega^4 \left(\frac{1}{9\mu} \right) (\mu^{-1} + 1.25) - \omega^6 \left(\frac{1}{108\mu^2} \right) \right]. \quad (5)$$

Эта квазидисперсионная зависимость представлена на рис. 4, *a* точечной кривой 4 в щели между оптическими

ветвями 2 и 3 при той же шкале на оси, что и для k . Указанному значению $q = 1.5$ точно соответствует крайняя по q точка A этой квазидисперсионной зависимости с частотой $\omega = 10.8$ в центре щели между оптическими ветвями. На рис. 3 эта точка соответствует центру провала b с энергией $E_6 = 68 \text{ meV}$. Отметим, что на рис. 3 в этой области провала в ряду экспериментальных точек наблюдаются два указанных стрелками квазирезонанса на низкочастотном и высокочастотном крыльях центрального острого минимума, что может свидетельствовать о возбуждении поверхностных колебаний указанного типа с расщеплением при конечной температуре двух компонент дублета.

В связи с предположением о нестехиометрии экспериментально исследованных образцов UO_2 было проведено исследование фононного спектра 1D кристалла UO_2 (рис. 2, *b*) с дополнительным атомом кислорода у границы кристалла, аналогичным адатому. Расчеты показали, что в этом случае в спектре фононных колебаний в щели между акустической ветвью и низкочастотной оптической ветвью присутствует дополнительный терм локализованного у этой границы колебания.

3. Солитонная микродинамика колебаний при стартовом смещении

При исследовании солитонной микродинамики колебаний на первом этапе для определения солитонных характеристик было проведено компьютерное моделирование колебаний решетки без внешней генерации энергии с $F = \gamma = 0$ в (2) для серии увеличивающихся стартовых смещений δx_0 при $\tau = 0$ левого граничного атома кислорода из равновесной позиции на рис. 2, *b*. Это позволило предварительно установить основные динамические и кинетические характеристики, определяющие сложную немонотонную зависимость коэффициента теплопроводности UO_2 от температуры и мультирезонансную СП.

Компьютерные решения систем динамических уравнений для периодов времени $0 < \tau < T_c$ с применением стандартных программ при разбиении периодов до $T_c \approx 10^4$ на $M \approx 10^5$ интервалов проводились при $N_1 = 180$ с использованием точных потенциалов (1) без каких либо разложений по малым амплитудам. Результаты расчетов динамических зависимостей смещений всех атомов затем с применением быстрого Фурье-преобразования использовались для определения 3D-зависимости СП $\rho(\omega_j, k_i)$ от частоты $\omega_j = j\omega_0$, $\omega_0 = 2\pi T_c^{-1}$, $j = 1, 2, \dots$ и волнового вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна $0 < k_i < \pi i/G$, $j = 0, 1, 2, 3, \dots, G$.

При наименьшем из использованных начальных смещений значении $\delta x_0 = -0.1$ полученная система динамических зависимостей смещений атомов от времени в обычном масштабе представлялась набором горизонтальных линий, в котором траектории солитонов визуально слабо проявлялись. Вместе с тем представляет интерес 3-зависимость СП $\rho(k, \omega)$. Эта зависимость

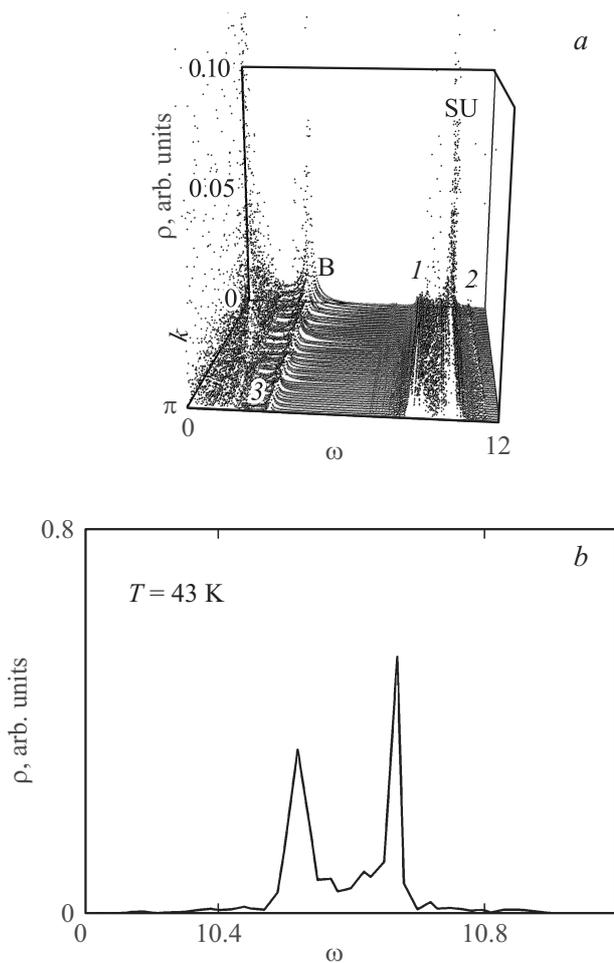


Рис. 5. *a* — спектральная плотность при $T = 43$ К, 1, 2 — две ветви оптических фононов, 3 — ветвь акустических фононов, SU — дублет поверхностных волн, B — резонанс нелинейной локальной моды (бифонана); *b* — расщепленный дублет поверхностных волн.

представлена на рис. 5, *a*. На этом рисунке для соотношения результатов с полученными фононными дисперсионными кривыми (4) представлена сумма

$$\tilde{\rho}(k, \omega) = \rho(k, \omega) + \sum_i \frac{\sigma}{[(\omega - \omega_i(k))^2 + \nu^2]} \quad (6)$$

с соответствующими параметрами $\sigma = 2 \cdot 10^{-6}$, $\nu = 10^{-2}$, где ω_i — частоты акустической и двух оптических ветвей. Дополнительные лоренцевские члены в (6) с указанными параметрами, не искажая существенно СП $\rho(k, \omega)$, рядом узких лоренцианов искусственно представляют на рис. 4, *a* фононные ветви, существующие только при амплитуде колебаний, стремящейся к нулю. На рис. 5, *a* видно, что при колебаниях конечной амплитуды между двумя оптическими фононными ветвями 1 и 2 находится теперь уже дублет SU расщепленных частот 10.52 (66.5 meV), 10.67 (68.4 meV) — генетических нелинейных продолжений обнаруженных гармонических поверхностных симметричных и антисимметричных

колебаний (рис. 4). Он несколько смещен в низкочастотную область относительно центра между фононными оптическими ветвями вследствие нелинейности так же, как это наблюдалось в [24] для терма поверхностных колебаний в щели между акустической и оптической ветвями двухатомного нитрида урана. На рис. 5, *a* четко видна акустическая фононная ветвь (3).

Особенно отметим, что в СП на рис. 5, *a* присутствует дополнительный резонанс B на частоте $\omega_b = 3.3$ при энергии 21 meV, отсутствующий в фононном спектре. Этот резонанс находится в области экспериментального резонанса 3 на рис. 3. Детальное исследование резонанса B показало, что в фазовой плоскости это узкая полоса с шириной 0.1 по частоте с максимумом СП, смещающимся при увеличении волнового вектора в высокочастотную область. При этом максимум СП вначале уменьшается, имеет минимум в центре зоны Бриллюэна, затем возрастает. При этом оцениваемая по кривым скорость $\Delta\omega/\Delta k = 0.05$ существенно меньше звуковой скорости. Все эти обстоятельства — частота в полосе несвязанных двухфононных акустических колебаний, уменьшение максимума вблизи центра зоны, последующее смещение максимума в высокочастотную область и узость зоны позволяют предположить, что, возможно, наблюдается акустический бифонon [31]. В рамках квантовой теории на аномально малую ширину зоны инфракрасных бифонonов указывалось в [11]. Уменьшение амплитуды в центре может свидетельствовать о бифононном характере резонанса 5, поскольку динамические зависимости проектировались на фононные волновые функции, а волновые функции бифонона являются суперпозицией парных произведений волновых функций фононов. При этом в рамках квантовой теории в волновой функции бифонона с волновым вектором \mathbf{K} присутствуют как сомножители волновые функции двух различных фононов с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ при векторном условии $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$. При $k_1 = \pm\pi/2, k_2 = \pm\pi/2$ модуль волнового вектора $|\mathbf{K}| = 0, \pi$ находится в выделенных точках 2D-зоны двухфононных состояний с особенностями двухфононной СП, что и проявляется особенностью амплитуды в центре зоны Бриллюэна однофононных состояний.

При каждом начальном смещении с использованием потенциалов (1) фиксировалась энергия возбуждения, равная разности $\delta\epsilon$ полной стартовой энергии и полной энергии равновесного состояния при нулевых смещениях. В принципе, в соответствии с обнаруженным базовым для нелинейной физики эффектом возврата Ферми, Паста и Улама [27] эта энергия возбуждения в течение соответствующего времени „перекачается“ в низкоэнергетические моды колебаний с равномерным распределением по атомам и затем „вернется“ к исходному распределению. Соответственно для ориентировочного определения температуры как статистической характеристики при этом равномерном распределении и можно использовать исходную энергию возбуждения. При $\delta x_0 = -0.1$ эта величина $\delta\epsilon = 0.027$, что при равномерном распределении

энергии по всем атомам дает величину энергии на атом $\delta\varepsilon/N_1 = 3 \times 10^{-4}$. Несколько расчетов с определением средней по времени энергии колебаний атомов показали пригодность такого прямого метода определения величины $\delta\varepsilon/N_1$. В физических единицах получаем для этой величины значение $\delta\varepsilon/N_1 = 1.9 \cdot 10^{-3}$ eV, что соответствует температуре $T_1 = 43$ К. Эта температура находится в низкотемпературной фоновой области ТЗКТ вне диапазона экспериментальных температур 500–3000 К. В этом диапазоне КТ вначале в интервале 500–2000 К уменьшается до минимума, а затем возрастает [1–7].

На рис. 6, *a* приведены динамические зависимости координат атомов от времени при увеличенном по модулю значении $\delta x_0 = -0.3$ с периодом времени $T_c = 210$ при разбиении T_c на $M = 3.6 \cdot 10^4$ интервалов. Эти зависимости формируют общий фон рисунка, на котором резкими вариациями динамических зависимостей, в отличие от предыдущего случая, визуальнo без проведения искусственных графических прямых линий пилообразными линиями с прямыми участками проявляется фронт солитонной волны, последовательно отражающейся от двух границ. Скорость солитона, определяемая по координатам и времени рис. 6, *a*, равна величине $v_s = 5$.

Внутренняя структура солитонных волн в данном кристалле отличается от структуры солитонных волн в одноатомных кристаллах и двухатомных кристаллах UN [22,24]. На рис. 6, *b* представлены два совмещенных стоп-кадра видеофильма, демонстрирующие поведение во времени пространственной зависимости микроплотности кристалла при двух моментах времени рис. 6, *a* $\tau_1 = 8.75$ и $\tau_2 = 40.8$ при первичном проходе солитона на рис. 6, *a*. Эта микроплотность в центре интервала между двумя соседними атомами $R_i = 0.5(x_{i+1} + x_i)$ определяется как половина суммы массовых чисел $M_i M_{i+1}$ этих атомов при нормировке на массу урана, деленная на расстояние между атомами $\rho(R_i) = 0.5(M_{i+1} + M_i)/(x_{i+1} - x_i)$. Ломаные линии в верхней части рис. 6, *b*, проведенные по ромбам, представляют микроплотность для правых пар U–O „квазимолекул“. Ломаные линии, проведенные по квадратам, представляют микроплотность для левых пар O–U „квазимолекул“. Ломаные линии в нижней части рис. 6, *b* представляют микроплотность, рассчитанную по парам O–O. Поскольку массы в последнем случае меньше, а расстояния вдвое больше, эта микроплотность умножена на 10 для сравнимости с микроплотностью для пар уран–кислород. Горизонтальные линии представляют на рис. 6, *b* равновесные плотности. На рис. 6, *b* солитон представляется смещающимся горбом увеличенной плотности на двух совмещенных последующих во времени кадрах видеофильма. При $\tau_1 = 8.75$ этот горб с максимумами 1, 2 находится вблизи одной границы, смещается в направлении стрелок и при $\tau_2 = 40.8$ горб с максимумами 3, 4 находится вблизи другой границы. Сравнение времен и координат для рис. 6, *a* и рис. 6, *b* показывает, что это сверхзвуковой солитон сжатия движется вправо со скоростью $v_s = 4.8$. При

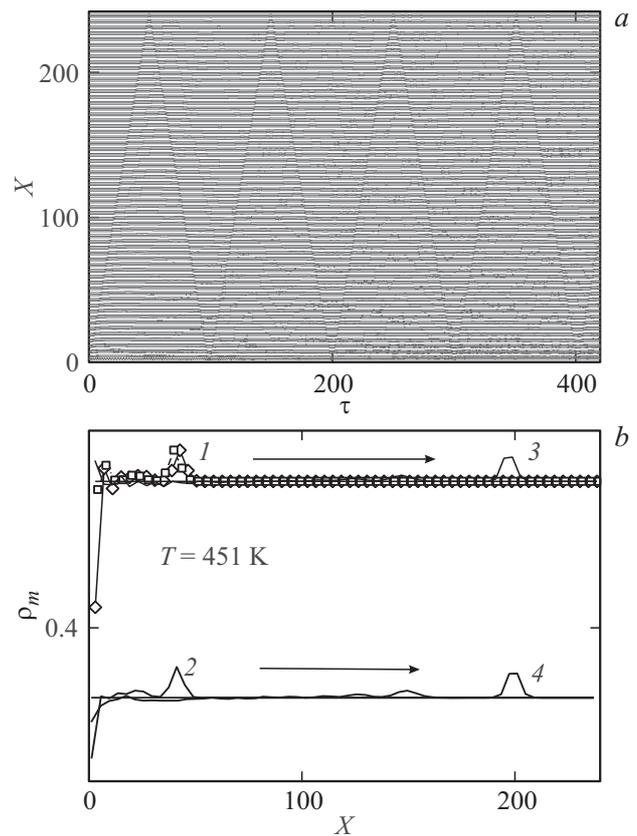


Рис. 6. Динамические зависимости смещений атомов (*a*) и временное поведение микроплотности (*b*), демонстрирующие генерацию и движение одиночного солитона сжатия при $T = 451$ К.

таким начальном смещении с использованием (1) также фиксировалась энергия возбуждения $\delta\varepsilon = 0.28$. Соответственно получаем $\delta\varepsilon/N_1 = 1.93 \cdot 10^{-2}$ eV и температуру $T_2 = 451$ К.

На рис. 7, *a* для того же смещения представлена соответствующая СП $\rho(k, \omega)$ без фоновых лоренцианов. На рис. 7, *b* представлена соответствующая СП $\rho(k, \omega)$ с фоновыми лоренцианами, демонстрирующая главные особенности рис. 7, *a*, отличающие эти особенности от фоновых ветвей. В спектре по-прежнему представлен дублет термов поверхностного колебания SU. Особенностью, отличающей зависимость рис. 7, *a* и рис. 7, *b* от зависимости, представленной на рис. 5, *a*, является появление солитонной ветви S в спектральной области между акустической фоновой ветвью и частотой ω_b . Эта ветвь S имеет частоту ω_b при $k = \pi$. Отметим, что на рис. 6, *a* колебания атомов с этой частотой ω_b наблюдаются на левой границе. Это может указывать на идентификацию термина В с частотой ω_b как моду нелинейного локального колебания [24], которая в рамках квантовой теории может рассматриваться как бифонон с предельно малой скоростью или локальный бифонон [12].

Применительно к экспериментальному спектру колебаний на рис. 3 солитонная ветвь S и терм В находятся

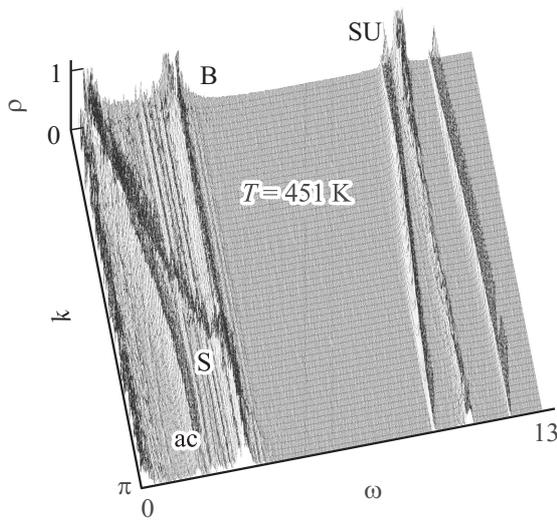


Рис. 7. Спектральная плотность, демонстрирующая расщепление дублета поверхностных колебаний SU, резонанс В нелинейных локальных колебаний (бифона), солитонную ветвь S и ветвь ac акустических фононов ($T = 451$ К).

в области резонансов 2 и 3 с энергиями E_2 и E_3 . Наряду с возможными фоновыми ветвями при других направлениях кристаллографических осей солитонные ветви S и термы В в этой области могут определять интенсивности резонансов 2, 3 с энергиями E_2, E_3 . Таким образом, при данном смещении и температуре $T_2 = 451$ К в динамических зависимостях и в спектральной плотности начинают проявляться солитоны. Указанная температура $T_2 = 451$ К находится на левом склоне восходящей температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ вблизи первого максимума. Это обстоятельство может определять левый склон первого максимума теплопроводности как „солитонный“, связанный с генерацией солитонов при соответствующем „квазифазовом“ переходе от фононов к солитонам. В стандартном подходе теплопроводность в этой области связывается с фонон-фононным рассеянием в рамках эвристического представления о рассеянии фононов как частиц и использованием газокинетической феноменологической модели теплопроводности с соответствующими кинетическими коэффициентами. В идеальном гармоническом кристалле в этом феноменологическом подходе теплопроводность бесконечна. При увеличении температуры из-за рассеяния фононов на примесях и границах кристалла теплопроводность вначале возрастает как T^3 . Затем вследствие уменьшения длины свободного пробега фононов из-за фонон-фононного рассеяния с процессом переброса при совпадении этой длины с размером кристалла теплопроводность достигает максимума. Без учета процессов переброса теплопроводность была бы также бесконечна. Полагалось, что вследствие увеличения частоты фонон-фононного рассеяния теплопроводность затем уменьшается. Полученные результаты показывают, что необходимо дальнейшее изучение микродинамики теплопро-

водности в этой области температур с выделением основного солитонного микромеханизма теплопереноса. Область относительно низких, не реакторных температур более детально не исследовалась.

На рис. 8,а приведена система динамических зависимостей координат атомов от времени при увеличенном по модулю значении $\delta x_0 = -0.35$. На рис. 8,а проявляется фронт солитона с еще большей скоростью $v_s = 5.22$. При этом на рис. 8,а заметна генерация дополнительной частоты $\omega = 10.5$ поверхностных колебаний атомов на левой границе, отсутствующая на рис. 6,а. Причем эти колебания происходят с биением между двумя частотами $\omega_b = 3.3$ и $\omega = 10.5$. В СП на рис. 8,б также заметно увеличение скорости солитона, ветвь которого заканчивается на частоте $\omega_b = 3.2$ уже внутри зоны Бриллюэна при $k = 0.7\pi$. При переходе от рис. 6,а к рис. 8,а видно, что при этом увеличении начального смещения происходит дополнительная генерация слабо выраженного вторичного солитона с меньшей скоростью. При данном начальном смещении $\delta x_0 = -0.35$ энергия возбуждения $\delta \epsilon = 0.451$. Соответственно энергия на атом $\delta \epsilon/N = 3.13 \cdot 10^{-2}$ eV и темпе-

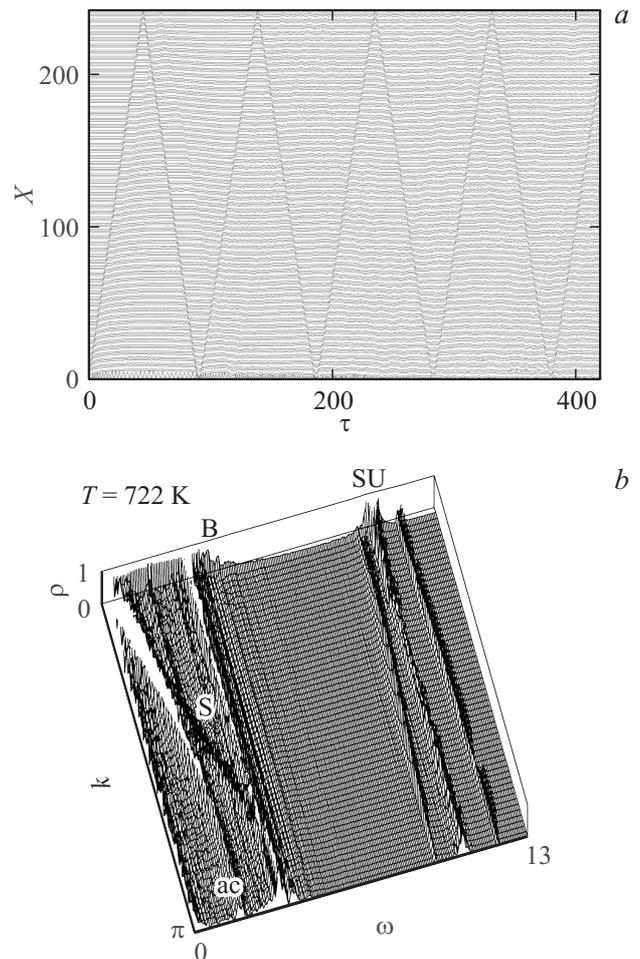


Рис. 8. Динамические зависимости (а) и спектральная плотность (б) при стартовой генерации 2 солитонов ($T = 722$ К).

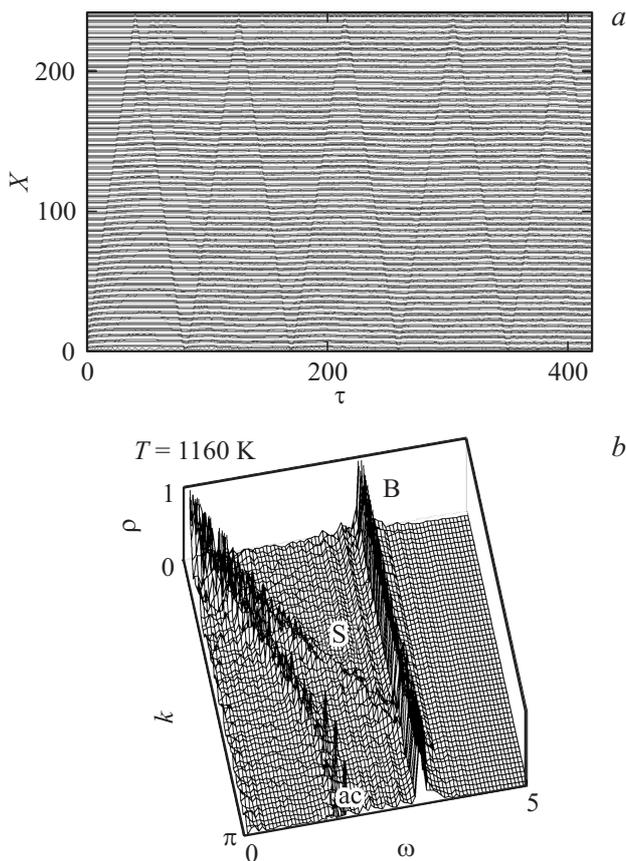


Рис. 9. Динамические зависимости (а) и спектральная плотность (b), демонстрирующие солитон-солитонное рассеяние ($T = 1160$ К).

ратура $T_3 = 722$ К. Это температура правого понижающегося склона первого максимума $\kappa(T)$ уже в диапазоне экспериментальных температур [1–7]. Соответственно это „двухсолитонная“ область, где генерируются пары солитонов, взаимное рассеяние которых затрудняет перенос энергии солитонами — транспортерами энергии и снижает КТ.

На рис. 9,а приведены динамические зависимости смещений атомов от времени при следующем увеличенном смещении $\delta x_0 = -0.4$. Видна стартовая генерация уже двух солитонов, вторичный из которых с меньшей скоростью затем после трехкратного отражения от границ и после четырехкратного неупругого рассеяния на первичном солитоне исчезает. Эти два солитона дважды встречаются при первом возвращении основного солитона к нижней границе и возвращении к этой границе вторичного солитона. При этом происходит рассеяние солитонов друг на друге. Тип этого рассеяния — упругое или неупругое может быть исследован в последующем. Постепенно второй солитон распадается. Отметим, что и в спектральной плотности на рис. 9, b происходит размытие спектра, в том числе и солитонной ветви, в полосе частот до ω_b . Пересечение солитонной ветви с термом ω_b происходит при $k = 0.726\pi$.

При данном начальном смещении $\delta x_0 = -0.4$ скорость первичного солитона $v_s = 5.714$, скорость вторичного солитона $v_s^{(2)} = 4.2$ и энергия возбуждения $\delta\varepsilon = 0.72$. Соответственно энергия на атом $\delta\varepsilon/N_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ eV и температура $T_4 = 1160$ К. Это более высокая температура, чем T_3 , также находится на правом склоне первого максимума $\kappa(T)$ в „двухсолитонной“ области ближе к минимуму КТ.

Исследовались динамические зависимости смещений атомов от времени при следующем увеличенном смещении $\delta x_0 = -0.47$. Наблюдалась генерация пучка солитонов с последовательно уменьшающимися скоростями и множественные процессы солитон-солитонного рассеяния. В спектральной плотности на рис. 10,а вблизи основной солитонной ветви проявляется уже несколько четко выделенных солитонных ветвей. При этом основная солитонная ветвь при $k = 0.67\pi$ пересекает

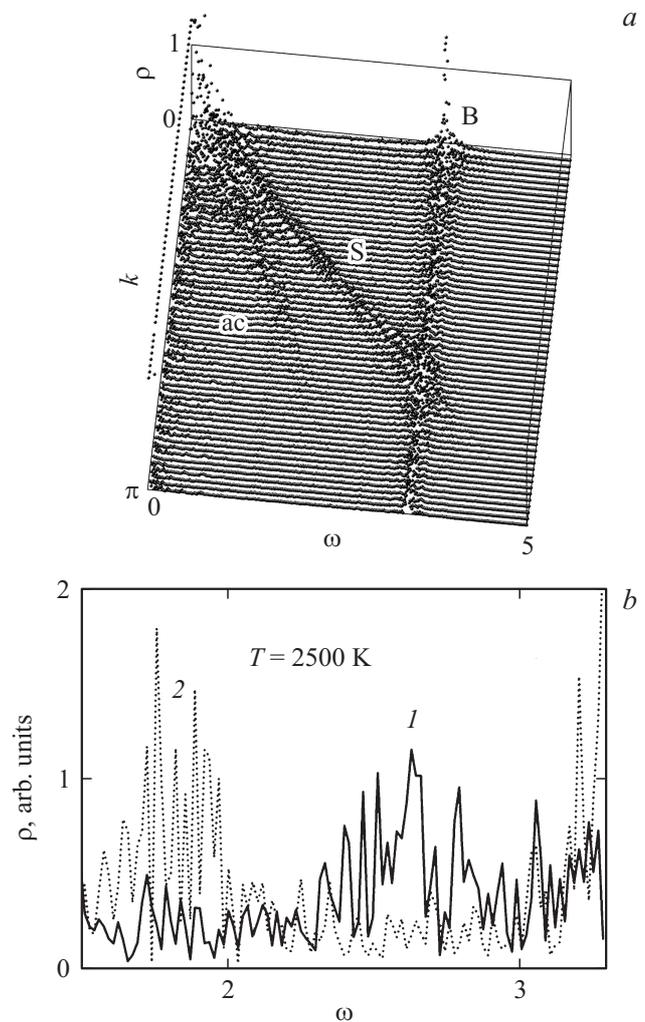


Рис. 10. Спектральная плотность (а) и сечения спектральной плотности (b) при постоянных волновых векторах $k = 0.41\pi$ (1) и $k = 0.33\pi$ (2), демонстрирующие генерацию пучков солитонов и смещение солитонных ветвей в высокочастотную область при увеличении волнового вектора ($T = 2500$ К).

полосу ω_b и выходит в область выше ω_b . Это может приводить к расщеплению частот в этой области — аналогу поляритонного эффекта с образованием „узкого горла“ и множества сопутствующих эффектов [29,30]. На рис. 10, *b* приведены мультирезонансные частотные зависимости I сечения СП рис. 10, *a* при $k = 0.42\pi$ и зависимости 2 при меньшем волновом векторе. Видна группа солитонных ветвей, разделяющихся и смещающихся при увеличении волнового вектора в высокочастотную область. При данном начальном смещении $\delta x_0 = -0.47$ скорость первичного солитона $v_s = 6.91$ и энергия возбуждения $\delta\varepsilon = 1.56$. Соответственно энергия на атом $\delta\varepsilon/N_1 = 0.11$ eV и температура $T_5 = 2500$ К. Это область в средней части высокотемпературного максимума зависимости $\kappa(T)$ [1–7].

Исследовались динамические зависимости смещений атомов от времени при предельном увеличенном смещении $\delta x_0 = -0.53$. Также наблюдалась генерация пучка солитонов с последовательно уменьшающимися скоростями. При этом мультиплицировались процессы солитон-солитонного рассеяния. В спектральной плотности в области солитонов основная ветвь проявлялась в общем высоком фоне, выходящем в область выше ω_b . Скорость первичного солитона $v_s = 7.8$ и энергия возбуждения $\delta\varepsilon = 1.84$. Соответственно энергия на атом $\delta\varepsilon/N = 0.13$ eV и температура $T_6 = 2960$ К. Это температура в области второго максимума зависимости $\kappa(T)$ [1–7], также связанного с генерацией пучков солитонов.

Теория нелинейных колебаний с предельно большими амплитудами выделяет общие закономерности при изучении самых различных критических явлений — от солитонных волн в кристаллах до колебаний земной коры при землетрясениях, цунами, торнадо и т. д. Существует аналогия и в выделении нескольких фаз в процессах переноса энергии в материалах типа двуокиси урана — одиночные солитоны, пары взаимно рассеивающихся солитонов, пучки солитонов и выделения качественно различных фаз переноса энергии и массы осадками — ливень, ливень с пузырями, ливень с градом и т. д. Исследование микродинамики двуокиси урана при стохастическом возбуждении показывает, что при высокой интенсивности формируются солитоны, генерирующие динамические поры — „пузыри“, являющиеся ранними предвестниками процессов испарения, сухой возгонки, кипения и т. д.

4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности и спектральная плотность

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (ТЗКТ) определялась тем же методом, что и в [24] при учете в правой части системы динамических уравнений (2) конечных величин F и γ . Генерация энергии при вынужденных колебаниях атома урана $n = 1$

с интенсивностью F имитировала выделение энергии при делении урана. Константа затухания γ в динамическом уравнении для конечного атома урана $n = N - 1$ представляла отвод тепла соответствующим теплоносителем. При определенном соотношении величин F и γ в кристаллической системе после переходного периода устанавливается стационарное состояние с балансом подводимой и отбираемой энергии. При этом на большей части кристалла формируется постоянный градиент средней по времени кинетической энергии, а следовательно в рамках статистического представления температуры, и соответствующий градиент температуры ∇T . Переходной множитель для температуры в физические единицы равен величине $1.44 \cdot 10^5$ К. В дальнейшем температура системы фиксировалась как температура в центре области постоянного градиента. Поток энергии $Q = W/S$ как и в [24] определялся по отводимой конечным атомом урана $n = N - 1$ энергии в соответствии с известным соотношением для скорости потери энергии изолированного осциллятора $W = \gamma \langle v_{N-1}^2 \rangle_{av} / 2$ [32]. Как и в [24] полагалось, что перенос энергии производится ортогонально к элементарному квадрату со стороны, равной постоянной кристаллической системы $4a$, и площадью $S = (4a)^2$. Величина КТ $\kappa(T)$ определялась из стандартного соотношения $\kappa(T) = -Q/\nabla T$. Переходной множитель КТ в физические единицы равен $3.44 \cdot 10^{-2}$ W/(mK).

Расчеты ТЗКТ при $N_1 = 90$ проводились для набора возрастающих значений интенсивности генерации F . Первоначально расчеты проводились при малой интенсивности генерации с параметрами $F = 0.5$, $\gamma = 0.65$ и полученной температурой 115 К. При этом система динамических зависимостей координат атомов от времени визуально представляла простой набор незначительно искаженных прямых линий и для краткости не приводится. На рис. 11, *a* для набора $F = 1.0$, $\gamma = 0.9$ с увеличенной интенсивностью и соответствующей температурой 474 К жирными и тонкими в соответствии с массой линиями представлены динамические зависимости от времени координат атомов урана и кислорода $x_n(\tau)$. Видны некоторые заметные искажения в системе прямых горизонтальных линий. На рис. 11, *b* в большем масштабе представлен небольшой по времени участок зависимостей рис. 11, *a* при $1300 < \tau < 1500$, на котором четко видны прямолинейные траектории солитонов. При постепенном увеличении интенсивности возбуждения наблюдалась, в основном, такая же, как и при начальном смещении в разделе 3, общая трансформация динамических зависимостей и СП. Поэтому соответствующие динамические зависимости и СП, в определенной мере повторяющиеся графики при промежуточных температурах T_2, \dots, T_5 , не приводятся. Некоторое отличие — уширение полос и ветвей — связано очевидным образом со стохастическим характером генерации возбуждений. На рис. 12, *a* представлены динамические зависимости $x_n(\tau)$ при предельных параметрах $F = 1.4$, $\gamma = 19$, при которых генерируемая

энергия возбуждения и соответствующая температура $T = 2860$ К существенно выше. На рис. 12, *b* динамические зависимости представлены в том же узком интервале $1300 < \tau < 1500$, что и на рис. 11, *b*. При сравнении рис. 11 и рис. 12 видно, что увеличение F приводит к качественному изменению динамических зависимостей. На рис. 12, *a* по сравнению с рис. 11, *a* появляются почти вертикальные полосы нелинейных возбуждений типа солитонов. На рис. 12, *b* по сравнению с рис. 11, *b* солитонные траектории более выражены и скорость солитонов существенно выше. Кроме того, на рис. 12, *b* видно образование ряда динамических пор — „пузырей“, что является ранним предвестником процессов испарения, сухой возгонки и кипения [24]. Более детальные характеристики этих возбуждений — солитонов, возможно кноидальных волн, бризеров, бисолитонов и т.д. [15] могут быть определены при последующих исследованиях. Следует отметить, что из-за ограничения кристалла неподвижной оболочкой размеры динамических пор существенно меньше по сравнению с размерами пор в полуограниченном кристалле [24], в котором при повышении температуры происходит

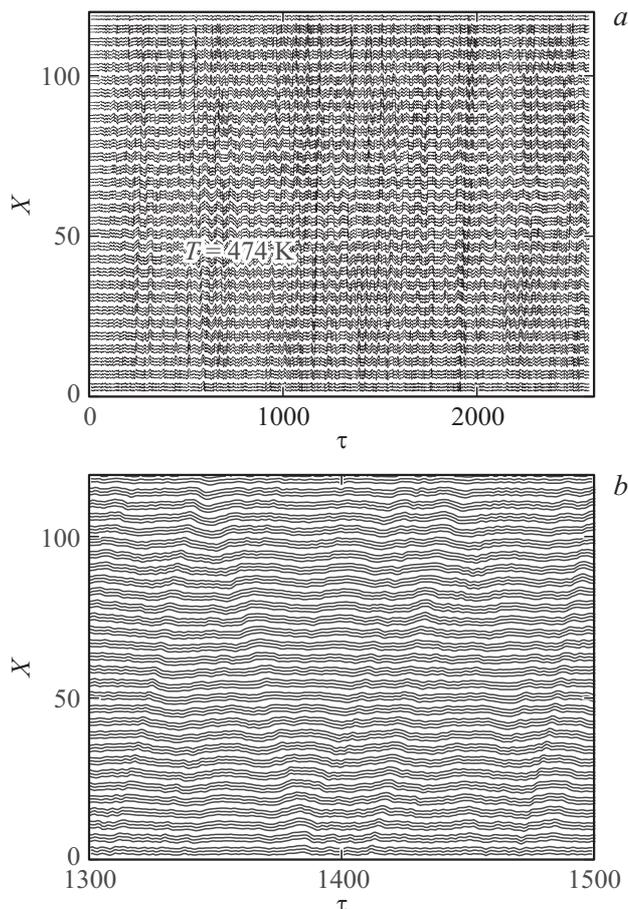


Рис. 11. Динамические зависимости при стохастическом возбуждении колебаний, демонстрирующие генерацию отдельных солитонов при низкой температуре $T = 474$ К в интервале $0 < \tau < 2500$ (*a*) и $1300 < \tau < 1500$ (*b*).

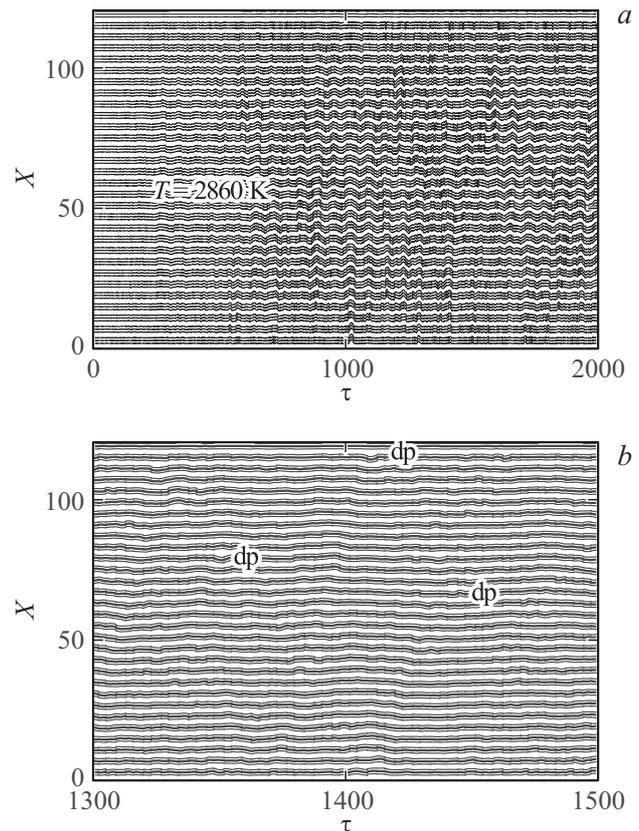


Рис. 12. Динамические зависимости при стохастическом возбуждении колебаний, демонстрирующие генерацию пучков солитонов при высокой температуре $T = 2860$ К в интервале $0 < \tau < 2000$ (*a*) и $1300 < \tau < 1500$ (*b*) с динамическими порами дп.

увеличение пор, испарение отдельных атомов и атомных кластеров.

На рис. 13, *a* для различных наборов F , γ представлены зависимости от времени полной энергии $E(\tau)$ системы, определяемой как сумма всех потенциальных энергий атом-атомных взаимодействий и кинетических энергий атомов. Зависимость 1 получена при наборе F , γ и T , отвечающих рис. 11. Видно, что после переходного процесса устанавливается стационарное состояние. Зависимость 2 получена при $F = 1.1$, $\gamma = 11$ и $T = 1900$ К. Зависимость 3 получена при $F = 1.25$, $\gamma = 18$ и $T = 2730$ К. Поскольку зависимости 2 и 3 несколько пересекаются, для визуального восприятия на рис. 13, *a* зависимость 3 представляет величину $\tilde{E}(\tau) = E(\tau) + 0.05$ с небольшой аддитивной составляющей. На рис. 13, *a* в периоды стационарного состояния наблюдаются отдельные пиковые увеличения энергии, которые можно соотнести по времени с заметными, например, на рис. 11, 12, почти вертикальными полосами солитонов. Этот „дробовый“ эффект, отмеченный в [24], вполне аналогичен дробовому эффекту в радиотехнике.

На рис. 13, *b* жирными кружками представлены 4 зависимости от координат для безразмерной температу-

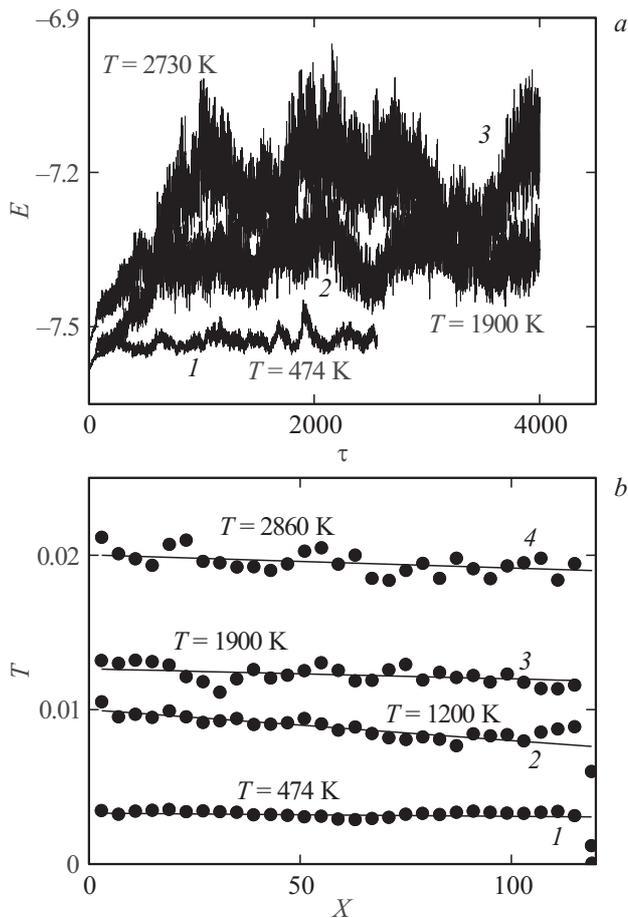


Рис. 13. Зависимости полной энергии от времени, демонстрирующие установление стационарного состояния (a), и пространственные зависимости температуры (b).

ры, определяемой из средней по периоду стационарного состояния кинетической энергии соответствующего атома урана. Зависимость 1 получена при параметрах F, γ рис. 11. Зависимость 2 получена при $F = 1.875, \gamma = 0.75$ и соответствующей промежуточной температуре 1200 К. Зависимость 3 получена при F, γ для зависимости 2 рис. 13, a. Зависимость 4 получена при предельных $F = 1.4, \gamma = 19$ для рис. 12. Видно, что, за исключением небольших областей вблизи границ, эти зависимости близки к линейным интерполирующим зависимостям, представленным сплошными линиями. По этим линиям и определялись температура в центре, соответствующий температурный градиент и, с учетом потока, величина КТ. Как и в разделе 3 для UO_2 , производился переход к физическим единицам. Для зависимости 1 значения температуры $T = 474$ К и КТ $\kappa = 9.23$ W/(mK) при потоке $Q = 5.4 \cdot 10^{-4}$ и градиенте температуры $\nabla T = -2 \cdot 10^{-6}$. Для зависимости 2 температура $T = 1200$ выше, а КТ $\kappa = 2.76$ W/(mK) меньше, поток $Q = 1.6 \cdot 10^{-3}$ и градиент $\nabla T = -2 \cdot 10^{-5}$. Для зависимости 3 температура $T = 1900$ К еще выше, а КТ $\kappa = 2.6$ W/(mK) несущественно уменьшился

по сравнению с предыдущим, поток $Q = 5 \cdot 10^{-4}$ и градиент $\nabla T = -6 \cdot 10^{-6}$. Для зависимости 4 температура $T = 2860$ К и КТ $\kappa = 3.5$ W/(mK) при потоке $Q = 5.6 \cdot 10^{-4}$ и градиенте $\nabla T = -5.5 \cdot 10^{-6}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что для ряда возрастающих температур 474 К, 1200 К, 1900 К и 2860 К на рис. 13, b при промежуточной температуре 1200 К резко возрос модуль градиента температуры. При этом для $T = 1200$ К поток в 3 раза больше, чем при $T = 474$ К, а градиент вследствие рассеяния солитонов больше в 10 раз, что и определяет падение КТ в 3 раза. Для $T = 1900$ К поток в 3 раза меньше, чем при $T = 1200$ К, однако и градиент в 3 раза меньше, что и определяет примерное равенство КТ. Наконец, поток при $T = 2860$ К стал в 1.1 раза больше потока при $T = 1900$, а градиент в 1.2 раза меньше, что и привело к увеличению КТ в 1.5 раза в диапазоне 2000–3000 К.

На рис. 14 представлена полученная ТЗКТ $\kappa(T)$ и соответствующие экспериментальные данные. Сплошная и пунктирная кривые 1 и 2 представляют экспериментальные данные [3,4]. В отличие от обычного представления экспериментальных данных, набором разбросанных в меру дисперсии экспериментальных точек, приведены представления в виде гладких кривых, использованные в [5] для получения „рекомендованных“ для реакторной техники данных. В области более низких температур штрихпунктирная кривая 3 представляет продолжающую эти кривые интерполяцию по шести экспериментальным кривым, приведенным в [1]. Большими квадратами и соединяющей их ломаной линией 4 представлена полученная ТЗКТ $\kappa(T)$. Размеры квадратов примерно представляют погрешности, связанные с неопределенностью, в частности, интерполирующих прямых на рис. 13, b. В данном случае, наоборот, результаты расчетов представлены не гладкими кривыми, как обычно, а разбросанными точками, что связано со стохастическим возбуждением колебаний. Согласие с экспериментальными данными вполне удовлетворительное.

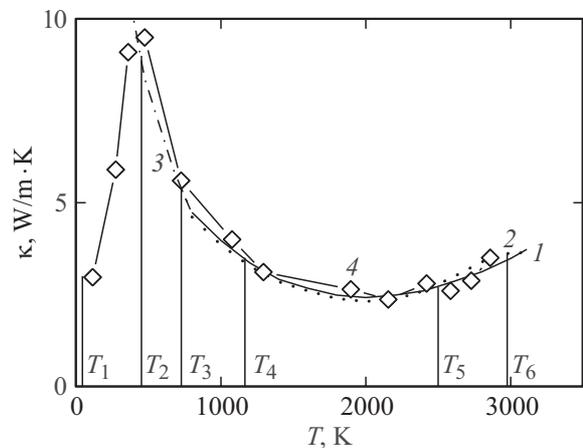


Рис. 14. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности. 1–3 — экспериментальные зависимости, 4 — полученная расчетная зависимость.

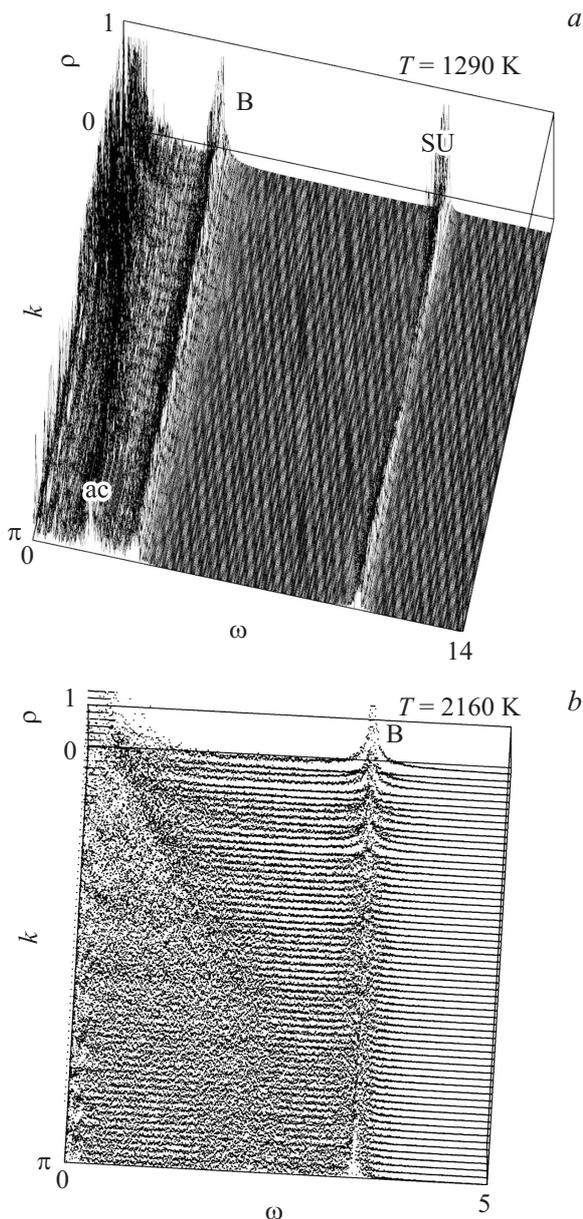


Рис. 15. Спектральные плотности при $T = 1290$ К (а) и $T = 2160$ К (б), демонстрирующие ветви одиночных солитонов и пучков солитонов, и определяющие два максимума температурной зависимости коэффициента теплопроводности.

Шесть вертикальных линий между ломаной линией 4 и температурной осью фиксируют возрастающие температуры T_1, T_2, \dots, T_6 , которые в разделе 3 отвечали качественно различным стадиям генерации одиночных солитонов, пар взаимно рассеивающихся солитонов и пучков солитонов. Поскольку низкотемпературная область $T < 500$ К не является непосредственным объектом внимания реакторной техники, в этой области для ориентации приведены только две точки с возрастающим КТ.

По периодам стационарных состояний с использованием быстрого Фурье-преобразования для каждой точки

на рис. 14 производился расчет зависимости СП от волнового вектора и энергии $E = \hbar\omega$, соответствующей частоте ω в физических единицах. На рис. 15, а представлена 3D-зависимость СП $\rho(k, \omega)$ от волнового вектора и частоты при $F = 0.688$, $\gamma = 0.05$ и КТ $\kappa = 3.11$ W/(мК) при соответствующей температуре $T = 1290$ К. На рис. 15, б для $N_1 = 180$ представлена СП при $T = 2160$ К и $\kappa = 2.36$ W/(мК). Видно, что в этом случае возрастает число солитонных ветвей в полосе между акустикой и резонансом В. Эта полоса частот находится в области резонансов 2, 3 в экспериментальном спектре колебаний UO_2 на рис. 3, полученном на нейтронном спектрометре ДИН-2ПИ.

Таким образом, полученные и при стартовом смещении и при стохастической генерации колебаний, результаты показали, что при увеличении температуры до $T = 500$ К в области левого возрастающего крыла первого максимума $\kappa(T)$ начинают генерироваться солитоны, которые очевидно и определяют перенос энергии. В области температур $500 < T < 2000$ К правого спадающего крыла первого максимума КТ происходит генерация пар солитонов, и взаимное рассеяние этих солитонов-транспортёров энергии снижает теплопроводность. При температурах $200 < T < 3000$ К происходит генерация пучков солитонов и динамических пор — „пузырей“ — ранних предвестников испарения, сухой возгонки и кипения. При этом усиливается поток энергии, уменьшается влияние рассеяния солитонов и увеличивается КТ. Фактически в данном случае наблюдаются 2 „динамических фазовых перехода“ — первый с генерацией солитонов при температуре вблизи $T \approx 500$ К левого максимума $\kappa(T)$ и второй с генерацией пучков солитонов и динамических пор при $2000 < T < 3000$ К. Отметим, что в этом втором интервале температур исследованный механизм солитонной микродинамики вполне может комбинироваться с возможным фазовым переходом в электронной подсистеме, связанной с колебательными возбуждениями кристалла.

5. Заключение

Представлена мультрезонансная спектральная плотность колебаний кристаллической решетки двуокиси урана при температуре 293 К, полученная при обработке спектров рассеяния медленных нейтронов на спектрометре ДИН-2ПИ. Для интерпретации полученных спектров и экспериментальных данных по ТЗКТ получено с использованием потенциалов Леннарда–Джонса решение системы динамических уравнений для малоамплитудных фоннных колебаний атомов в кристаллах типа UO_2 , PuO_2 , ThO_2 с представлением дисперсионных зависимостей акустической и двух оптических ветвей. В спектральной щели между двумя оптическими ветвями ограниченных кристаллов обнаружен терм двух вырожденных поверхностных колебаний принципиально нового типа с нестандартной пространственной зависимостью собственных волновых функций. Получено ана-

литическое представление соответствующей этому терму квазидисперсионной зависимости. Методом компьютерного моделирования исследовалась микродинамика высокоамплитудных нелинейных колебаний без какого либо разложения по малым амплитудам колебаний потенциалов Леннарда–Джонса. Для двуокиси урана экспериментальная спектральная плотность из шести резонансов и расчетная спектральная плотность согласуются по позициям резонансов. При компьютерном моделировании динамики колебаний для серии увеличивающихся по величине стартовых смещений граничных атомов получены динамические зависимости смещений атомов и соответствующие зависимости спектральной плотности в фазовом пространстве. Динамические зависимости демонстрируют генерацию солитонов. Зависимости спектральной плотности демонстрируют расщепление дублета обнаруженных поверхностных колебаний нового типа, выделение изолированного термина нелинейного локального колебания или, в терминах квантовой теории бифона, в щели между акустикой и низкочастотной оптической ветвью и выделение солитонных ветвей. При этом с увеличением энергии возбуждения наряду с общим увеличением скорости солитонов выделялись энергетические и соответствующие температурные области генерации одиночных солитонов, пар, троек солитонов и генерации целых пучков солитонов. Эти области соответственно различались и по типу 3D-спектральной плотности. Для изучения температурной зависимости коэффициента теплопроводности исследовалась микродинамика колебаний атомов при стохастической генерации энергии возбуждений на одной границе кристалла и поглощении энергии на противоположной границе с постоянным градиентом температуры. По этому градиенту температуры и потоку энергии определялся коэффициент теплопроводности. По периоду времени стационарного состояния с использованием быстро Фурье-преобразования определялась зависимость спектральной плотности от частоты и волнового вектора. Для серии последовательно возрастающих интенсивностей стохастической генерации и соответствующих температур спектральные плотности демонстрировали такое же разделение по типу, как и при стартовом смещении. Полученная для двуокиси урана температурная зависимость коэффициента теплопроводности удовлетворительно согласуется с экспериментальной немонотонной температурной зависимостью коэффициента теплопроводности, в которой происходит выделение двух максимумов КТ. Полученные результаты позволяют установить, что увеличение КТ на левом низкотемпературном склоне первого максимума КТ связано с генерацией солитон-транспортёров энергии, снижение КТ на правом склоне этого максимума связано с солитон-солитонным рассеянием, снижающим транспорт энергии. Подъем КТ при подходе к второму максимуму связан с генерацией пучков солитонов и системы динамических пор — „пузрырей“ — предвестников испарения, сухой возгонки и кипения. Можно рассматривать две области максимумов КТ генерации солитонов и пучков солитонов как области двух „динамических фазовых переходов“.

Список литературы

- [1] И.С. Курина, В.В. Попов, В.Н. Харитонов. Атомная энергия **101**, 802 (2006).
- [2] G. Dolling, R.A. Cowley, A.D.B. Woods. *Canad. J. Phys.* **43**, 1397 (1965).
- [3] N.J. Dudley, R.L. Goble, H.I. Tuller. *J. Amer. Ceram. Soc.* **64**, 627 (1981).
- [4] R. Brandt, G. Neuer. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1**, 3 (1967).
- [5] J.H. Harding, D.G. Martin. *J. Nucl. Mater.* **166**, 223 (1989).
- [6] K. Kurosaki, K. Yamada, M. Uno, S. Yamanaka, K. Yamamoto, T. Namekawa. *J. Nucl. Mater.* **294**, 160 (2001).
- [7] Q. Yin, S.Y. Savrasov. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 225 504 (2008).
- [8] В.А. Семенов, Ж.А. Козлов, В.М. Морозов, А.В. Пучков, В.В. Савостин, Е.Л. Ядровский. Препринт ФЭИ-3176 (2009).
- [9] V.A. Semenov, O.A. Dubovskiy, A.V. Orlov. *Cryst. Rep.* **56**, 1149 (2011).
- [10] О.А. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. *ФТТ* **53**, 1861 (2011).
- [11] В.М. Агранович. *ФТТ* **12**, 562 (1970).
- [12] V.M. Agranovich, O.A. Dubovskiy. *Optical Properties of Mixed Crystals*. North-Holland, Amsterdam (1988) 437 p.
- [13] V.M. Agranovich, O.A. Dubovskiy, A.V. Orlov. *Phys. Lett. A* **119**, 83 (1986).
- [14] R.K. Dodd, J.C. Ellbeck, J.D. Gibbon, H.C. Morris. *Solitons and Nonlinear Wave Equations*. Academic Press, London (1982) 694 p.
- [15] M. Toda. *Theory of nonlinear lattices*. Springer-Verlag, Berlin, (1981).
- [16] 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).
- [17] A.I. Kolesnikov, M. Prager, J. Tomkinson, I.O. Bashkin, V.Yu. Malyshev, E.G. Ponyatovskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 5927 (1991).
- [18] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **52**, 846 (2010).
- [19] M.E. Manley, D.L. Abernathy, N.I. Agladze, A.J. Sievers. *Sci. Rep.* **1**, 1 (2011).
- [20] А.В. Савин, О.В. Гендельман. *ФТТ* **43**, 341 (2001).
- [21] О.А. Дубовский, В.А. Семенов, А.В. Орлов. *ФТТ* **55**, 354 (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] О.А. Дубовский, В.А. Семенов, А.В. Орлов, В.В. Сударев. *ФТТ* **56**, 1779 (2014).
- [25] А.Н. Ораевский, М.Ю. Судаков. *ЖЭТФ* **92**, 1366 (1987).
- [26] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **55**, 1590 (2013).
- [27] E. Fermi, J.R. Pasta, S.M. Ulam. *Collected Works of E. Fermi*. Univ. Chicago Press **2**, 978 (1965).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 244 с.
- [29] V.M. Agranovich, V.L. Ginzburg. *Crystal Optics with Spatial Dispersion and Excitons*. Springer, Berlin (1984) 375 p.
- [30] О.А. Дубовский. *ФТТ* **12**, 3054 (1970).
- [31] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **36**, 3131 (1994).
- [32] W. Heitler. *Quantum Theory of Radiation*. Clarendon Press, Oxford (1954) 491 p.