

Д.А. ГАВРЮШЕНКО, К.В. ТАРАДІЙ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

ВПЛИВ РАДІАЦІЙНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДИН

УДК 539

Радіаційне опромінення конденсованого середовища призводить до помітної зміни рівноважних термодинамічних властивостей рідинних систем. Під час радіаційного опромінення в рідинах порушується термодинамічна рівновага, і відбувається перебудова структури рідини. Такі зміни і відповідні їх наслідки розглядаються у даній статті.

Ключові слова: радіаційне опромінення, фазові переходи, багатокомпонентна система.

1. Вступ

Створення ядерних енергетичних установок нового покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики і радіаційного матеріалознавства. Насамперед, це зумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів нового покоління займають рідкосольові ядерні реактори, паливом для яких є радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента (урану або плутонію) із фтором, розчинені в розплаві неорганічних солей [1].

Розплави фторидних солей, що циркулюють через активну зону рідкосольових ядерних реакторів, опромінюються потужними потоками нейтронів, електронів, γ -квантів та уламків розпаду. Взаємодія радіаційного випромінювання з атомами розплаву викликає протікання великої кількості різних процесів, наслідком яких є зміна як фізичних і фізико-хімічних властивостей розплаву, так і зміна характеру його взаємодії з речовиною твердотільних конструкцій ядерної енергетичної установки. В результаті таких процесів можуть змінюватися характеристики конструкційних матеріалів, і, як можливий наслідок, умови їх експлуатації.

Крім того, радіаційному опроміненню піддаються різні біологічні системи. Протягом багатьох років вивчається вплив іонізуючого опромінення на живі організми, тканини, клітини, тощо. Проте в цих дослідженнях не приділяється достатньої

уваги впливу радіаційного опромінення саме на рідини, які містяться в біологічних об'єктах, хоча цей вплив може бути суттєвим.

Оскільки зміна структурних характеристик рідини приводить до зміни її термодинамічних властивостей, то нами було досліджено вплив радіаційного опромінення на термодинамічні властивості рідинних систем, які визначаються зміною хімічного потенціалу рідини та її компонентів під дією опромінення.

2. Зсув параметрів фазової рівноваги під час опромінення лише однієї фази

Відновлення рівноважної структури в рідинах супроводжується різноманітними релаксаційними процесами, головним чином, структурною релаксацією [2, 3]. Теплофізичні властивості рідини в значній мірі залежать від характерів цих релаксаційних процесів. Проте питання детального аналізу релаксаційних процесів та визначення їх внеску до динамічних значень термодинамічних параметрів залишається дуже складним і потребує подальшого вивчення.

Стан речовини, яка знаходиться під опроміненням, не є рівноважним, опромінення викликає систематичне відхилення від рівноваги. Зі зростанням швидкості генерації квазічастинок, яка характеризує дію опромінення, це відхилення зростає. При цьому рівноважний стан, який реалізується за відсутності опромінення, змінюється і утворює сукупність станів, які називають термодинамічною гілкою. У скінченному околі рівноважного стану термодинамічна гілка є стійкою, однак при великих відхиленнях стають суттєвими нелінійні зво-

ротні взаємозв'язки і термодинамічна гілка перестав бути стійкою. В області стійкості термодинамічної гілки, використовуючи гіпотезу про існування локальної рівноваги, можливо однозначно ввести локальні термодинамічні функції і розглядати фазові переходи в рамках співвідношень термодинаміки [4].

Застосовуючи цей підхід, розглянемо вплив опромінення на протікання можливих фазових переходів першого роду в рідинах, таких як кипіння і кристалізація. Температура T_0 та тиск p_0 відповідного фазового переходу визначаються розв'язками рівнянь, що відповідають необхідним умовам фазової рівноваги. Зокрема, у випадку однокомпонентної рідини ці рівняння для кипіння та кристалізації мають вигляд [11]:

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_g(T_0, p_0), \quad (1)$$

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_s(T_0, p_0), \quad (2)$$

де

$$\mu_l(T_0, p_0), \mu_g(T_0, p_0) \text{ та } \mu_s(T_0, p_0)$$

– хімічні потенціали рідини, газу та твердого тіла в точці фазового переходу відповідно.

Нехай під дією постійного в часі та однорідного в просторі джерела опромінення генерується один вид нових квазічастинок (збуджених молекул, точкових дефектів і т.п.). Залежність хімічного потенціалу не збуджених молекул $\mu_l(T, p, x_l)$ від концентрації останніх x_l має вигляд [11]:

$$\mu_l(T, p, x_l) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln[\gamma_l(T, p, x_l) x_l], \quad (3)$$

де $\mu_{l0}(T, p)$ – хімічний потенціал “чистої” рідини (тобто рідини за відсутності радіаційного опромінення), $\gamma_l(T, p, x_l)$ – коефіцієнт активності системи не збуджених молекул.

Зауважимо, що формулу (3) записано для того випадку, коли під дією радіаційного опромінення генерується лише один вид квазічастинок з концентрацією x_{ex} , але її можна узагальнити і на більш складні випадки.

Враховуючи очевидне співвідношення $x_l + x_{ex} = 1$, перепишемо формулу (3) у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_l(T, p, x_{ex}) = & \mu_{l0}(T, p) + \\ & + kT \ln \gamma_l(T, p, x_l) + kT \ln(1 - x_{ex}). \end{aligned} \quad (4)$$

Для спрощення подальших розрахунків вважатимемо бінарний розчин “не збуджені частинки – збуджені частинки” ідеальним, тобто покладемо $\gamma_l(T, p, x_l) \equiv 1$, що можна зробити, якщо компоненти розчину є досить схожими як у відношенні їх форми і розміру молекул, так і у відношенні їх взаємодії [11]. В нашому випадку збуджені і не збуджені молекули не відрізняються за формою та розміром, проте їх взаємодія може бути різною, тому далі будемо розглядати випадок малих концентрацій збуджених молекул $x_{ex} \ll 1$. Тоді вираз (4) набуває такого вигляду:

$$\mu_l(T, p, x_{ex}) = \mu_{l0}(T, p) - kT x_{ex}. \quad (5)$$

Аналіз формули (5) вказує на те, що за наявності збуджених молекул з малою концентрацією x_{ex} крива температурної залежності хімічного потенціалу (термодинамічного потенціалу Гіббса) рідини завжди зсувається вниз на величину $kT_0 x_{ex}$, що описує відповідне зменшення хімічного потенціалу. Таке ж зменшення хімічного потенціалу за малих значень $kT_0 x_{ex}$ можна отримати при підвищенні температури на величину δT . Дійсно, в цьому випадку

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, x_{ex}} \delta T = kT_0 x_{ex}, \quad (6)$$

або

$$\delta T = \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)} x_{ex}, \quad (7)$$

де s – ентропія, розрахована на одну молекулу. Таким чином, можна ввести ефективну температуру фазового переходу T_{ref} [5]:

$$T_{ref} = T_0 + \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)} x_{ex}. \quad (8)$$

Тобто, введена ефективна температура фазового переходу є завжди більшою за температуру фазового переходу для неопроміненої речовини. Якщо розглядати систему в ізобаричних умовах, то поява збуджених молекул призводить до зміни тиску δp , величина якого задається таким виразом:

$$\delta p = -\frac{kT x_{ex}}{v_l}, \quad (9)$$

де v_l – об’єм, розрахований на одну молекулу. Отже, в цьому випадку можна ввести ефективний тиск фазового переходу p_{ref} :

$$p_{\text{ref}} = p_0 - \frac{kT x_{\text{ex}}}{v_l}. \quad (10)$$

Аналогічним чином можна прийти до висновку про те, що p_{ref} є завжди меншим за тиск фазового переходу неопроміненої системи. Отримані результати щодо зміни значення хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення дозволяють дослідити вплив радіаційного опромінення на явища фізико-хімічної природи, характер протікання яких визначається співвідношеннями між відповідними хімічними потенціалами, а саме: фазові переходи, розчинність, хімічні реакції та просторовий розподіл речовини поблизу твердої поверхні, властивості якої також змінюються під дією опромінення (9).

3. Зміна параметрів фазових переходів під дією опромінення

Розглянемо зміну характеристик фазових переходів під дією радіаційного опромінення. Як було зазначено вище, умовою фазової рівноваги під час фазового переходу є рівність хімічних потенціалів речовин в обох фазах. При дії радіаційного опромінення за сталого тиску її необхідно переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T_{\text{ref}}) + kT_{\text{ref}} \ln [\gamma_1(T_{\text{ref}}, (x_{\text{ex}})_1) \times \\ \times (1 - (x_{\text{ex}})_1)] = \mu_{20}(T_{\text{ref}}) + \\ + kT_{\text{ref}} \ln [\gamma_2(T_{\text{ref}}, (x_{\text{ex}})_2) (1 - (x_{\text{ex}})_2)], \end{aligned} \quad (11)$$

де T_{ref} – нова температура фазового переходу (в загальному випадку $T_{\text{ref}} \neq T_0$), а індекси один та два відносяться до різних фаз. У випадку, коли $e_{\text{ex}} \ll 1$, розчин можна розглядати як ідеальний (тобто вважати, що $\gamma \equiv 1$), і, враховуючи те, що $k\delta T = k(T_{\text{ref}} - T_0)$ є величиною одного порядку малості з $kT_0 x_{\text{ex}}$. Тоді для температурного зсуву отримаємо такий вираз [6]:

$$\delta T = \frac{kT_0^2}{q(T_0, p_0)} [(x_{\text{ex}})_2 - (x_{\text{ex}})_1], \quad (12)$$

де $q(T_0, p_0)$ – питома прихована теплота фазового переходу.

Розглянемо випадок фазової рівноваги “рідина–пара”. Нехай в цьому випадку індекс “2” відноситься до рідкої фази, а індекс “1” – до пари.

Величина концентрації квазічастинок (збуджених молекул) залежить від швидкості їх генерації та швидкості розпаду (тобто, часу їх життя). Швидкість генерації збуджених молекул пропорційна густині речовини і перерізу збудження молекул.

У випадку фазової рівноваги “рідина–пара” густина рідини є більшою, але час життя збудженого стану молекул пари може бути значно більшим за час життя збудженого стану молекул рідини, наприклад, якщо він визначається зіткненням молекул. Тому для однокомпонентної речовини у випадку, коли час життя збудженого стану молекул пари не перевершує часу життя збудженого стану молекул рідини, виконується співвідношення $(x_{\text{ex}})_l > (x_{\text{ex}})_g$, тобто температура кипіння збільшується. У протилежному випадку може виконуватися співвідношення $(x_{\text{ex}})_l < (x_{\text{ex}})_g$. Тоді температура кипіння буде зменшуватися.

У випадку багатокомпонентних рідин переріз збудження частинок різних компонентів може бути різним. Тому, якщо випаровуються в основному частинки, які мають більше значення перерізу збудження, може виконуватись умова $(x_{\text{ex}})_l < (x_{\text{ex}})_g$, і температура кипіння зменшується. Зазначимо, що можливе існування екзотичного випадку $T = T_0$, який реалізується за очевидної умови $(x_{\text{ex}})_l = (x_{\text{ex}})_g$. Розглянемо випадок фазової рівноваги “рідина–тверде тіло”. Нехай тепер індекс “2” відноситься до твердого тіла, а індекс “1” – до рідини.

Густини рідкої і твердої фаз речовини та перерізи збудження молекул рідкої і твердої фази практично однакові, але час життя збудженого стану молекул твердої фази, зазвичай, значно менший за час життя збудженого стану молекул рідини. Це пов’язано з тим, що енергія збудження однієї молекули в кристалі може швидко перерозподілятися між іншими молекулами кристала.

Тому, зазвичай, $(x_{\text{ex}})_s < (x_{\text{ex}})_l$, і температура плавлення зменшується. Але, в особливому випадку, коли має місце протилежний випадок – температура плавлення буде збільшуватися. Необхідно зауважити, що можливим є і існування

випадку $T_{\text{ref}} = T_0$, який реалізується за умови $(x_{\text{ex}})_s = (x_{\text{ex}})_l$.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги “газ – тверде тіло”. Тепер індекс “2” відноситься до твердого тіла, а індекс “1” – газу.

Перерізи збудження молекул однокомпонентної речовини у газовій і твердій фазах практично однакові. Густина твердої фази значно перевищує густину газової фази, але час життя збудженого стану молекул твердої фази зазвичай значно менший за час життя збудженого стану молекул газу.

Тому для однокомпонентної речовини, залежно від конкретних значень швидкості генерації збуджених молекул та швидкості їх розпаду у газовій і твердій фазах, можливі різні співвідношення між кількістю збуджених молекул у цих фазах. Тоді, якщо $(x_{\text{ex}})_s > (x_{\text{ex}})_g$, то температура возгонки збільшується, а в протилежному випадку – зменшується.

У випадку багатокомпонентних рідин, коли переріз збудження частинок різних компонент відрізняється, співвідношення між концентраціями збуджених молекул у газовій і твердій фазах для різних компонент також може бути різним. Це дає можливість розділу компонент речовини за допомогою її возгонки під опроміненням.

Умову фазової рівноваги під час фазового переходу під дією радіаційного опромінення за сталої температури можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} & \mu_{10}(p_{\text{ref}}) + kT_0 \ln [\gamma_1(p_{\text{ref}}, (x_{\text{ex}})_1) \times \\ & \times (1 - (x_{\text{ex}})_1)] = \mu_{20}(p_{\text{ref}}) + \\ & + kT_0 \ln [\gamma_2(p_{\text{ref}}, (x_{\text{ex}})_2)(1 - (x_{\text{ex}})_2)], \end{aligned} \quad (13)$$

де p_{ref} є новим ефективним тиском фазового переходу (в загальному випадку $p_{\text{ref}} \neq p_0$), а індекси один та два відносяться до різних фаз. Виконуючи описану вище процедуру у випадку, коли $e_{\text{ex}} \ll 1$, для зсуву тиску отримуємо такий вираз:

$$\delta p = -\frac{kT_0}{v_2 - v_1} [(x_{\text{ex}})_2 - (x_{\text{ex}})_1], \quad (14)$$

де v_1 та v_2 – об’єм, що припадає на одну частинку фази 1 та 2, відповідно.

На рис. 2 зображено відповідний зсув тиску фазового переходу першого роду за умови сталої температури. Якщо індекс “2” відноситься до твердого тіла, а індекс “1” – до рідини (випадок фазової

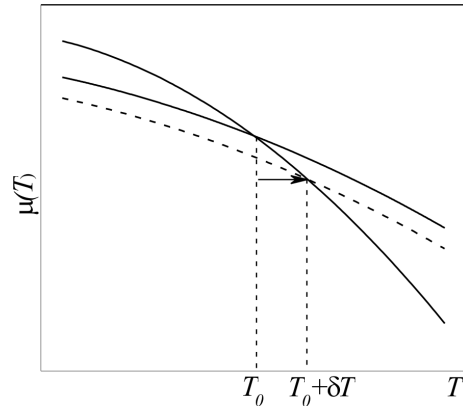


Рис. 1. Зсув температури фазового переходу за сталої температури

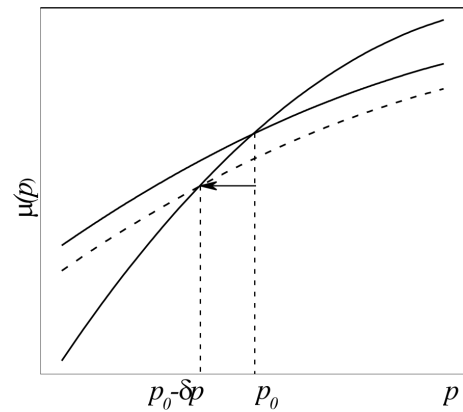


Рис. 2. Зсув тиску фазового переходу за сталої температури

рівноваги “рідина–тверде тіло”), тоді тиск плавлення в залежності від знака $[(x_{\text{ex}})_s - (x_{\text{ex}})_l]$, тобто залежно від густини речовини в різних фазах, перерізу збудження молекул різних фаз та часу їх життя, може зменшуватися, збільшуватися або залишатись незмінним.

У випадку фазової рівноваги “рідина–пара” індекс “2” відноситься до рідкої фази, а індекс “1” – до пари. Тоді, якщо $(x_{\text{ex}})_l < (x_{\text{ex}})_g$, то тиск кипіння зменшується, а в протилежному випадку – збільшується. Випадок $p_{\text{ref}} = p_0$ реалізується за умови $(x_{\text{ex}})_l = (x_{\text{ex}})_g$. Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги “газ–тверде тіло”. Нехай в цьому випадку індекс “2” відноситься до твердого тіла, а індекс “1” – до газу. Тоді, якщо $(x_{\text{ex}})_s < (x_{\text{ex}})_g$, то тиск возгонки зменшується, а в протилежному випадку – збільшується.

У випадку багатокомпонентної речовини знак і величина зміни тиску для різних компонент можуть бути різними, що дає можливість розділу багатокомпонентної речовини на її окремі компоненти.

4. Дослідження впливу радіаційного опромінення на розчинність в бінарних розчинах

Розглянемо вплив радіаційного опромінення на процеси розчинності. У випадку розчинення твердого тіла в рідині умова термодинамічної рівноваги записується таким самим чином, як і у випадку фазових переходів:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p, x), \quad (15)$$

де $\mu_1(T, p)$ – хімічний потенціал молекул твердого тіла в кристалічній фазі, $\mu_2(T, p, x)$ – хімічний потенціал молекул твердого тіла, розчинених у рідкій фазі з концентрацією x [7]. У цьому випадку, згідно з формулою (2.13), розчинність описується рівнянням Планка–Ван Лаара для насиченого розчину [8]:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T, \text{sat}} = -\frac{v_{2, \text{sat}} - v_{2, s}}{kT \left(\frac{\partial \ln[\gamma(T, p, x)x]}{\partial x}\right)_{T, p}}, \quad (16)$$

де $v_{2, \text{sat}}$ – парціальний об'єм розчиненої речовини в рідині, $v_{2, s}$ – парціальний об'єм розчиненої речовини у твердій фазі, а також рівнянням

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p, \text{sat}} = \frac{q_2}{kT^2 \left(\frac{\partial \ln[\gamma(T, p, x)x]}{\partial x}\right)_{T, p}}, \quad (17)$$

де q_2 – питома теплота розчинення твердої речовини в насиченому розчині.

Як було зазначено вище, при радіаційному опроміненні системи в рідині виникають збуджені молекули, які з термодинамічної точки зору можна розглядати як появу третього компонента в розчині. Очевидно, що поява третього компонента повинна впливати на процеси розчинності. Цю проблему з точки зору статистичної фізики було ретельно розглянуто в роботах Сисоева та Терлецького [9, 10], де варіація концентрації третього компонента пов'язана з відповідними варіаціями тиску та температури. Результати впливу появи третього компонента суттєво залежать від того,

в якій системі (рідкій чи твердій) концентрація збуджених молекул є більшою. У випадку, коли концентрація збуджених молекул в твердому тілі набагато менша, ніж у рідкому розчині, розчинність твердого тіла в рідині збільшується [11] на величину δx [12], яка визначається з такого рівняння:

$$kT\delta x_{\text{ex}} = \left[kT + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x}\right)_{T, p} \right] \delta x. \quad (18)$$

Якщо розглядати виключно ентропійні ефекти (тобто випадок, коли $\gamma_3(T, p, x) = 1$), то вираз (2.16) суттєво спрощується:

$$\delta x_{\text{ex}} = \delta x. \quad (19)$$

Це легко пояснити з фізичної точки зору. Як було зазначено вище, радіаційне опромінення спотворює ближній порядок в рідинах, утворюючи своєрідні вакансії. Ці вакансії заповнюються надлишковими молекулами речовини, що розчиняється. У протилежному випадку, коли збуджуються виключно молекули твердого тіла, розчинність речовини зменшується на величину δx , значення якої визначається також виразом (19). Цей ефект також легко пояснити з фізичної точки зору, якщо прийняти до уваги те, що радіаційне опромінення спотворює регулярну структуру кристала, утворюючи дефекти кристалічної ґратки. Звичайно, для зменшення значення термодинамічного потенціалу Гіббса атоми речовини, що розчинена, повертаються до кристала.

5. Висновки

Дія радіаційного опромінення призводить до збудження частини молекул різних фаз, що призводить до зменшення хімічних потенціалів. Зміна хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення з необхідністю призводить до зсуву точок фазових переходів першого роду. Залежно від властивостей речовини в різних фазах (густини, перерізу розсіяння та збудження, часу життя збудженої молекули та ін.) і характеристик опромінення (типу частинок опромінення, їх спектра, густини потоку та флюенсу) можливий зсув як температури фазового перетворення за сталого тиску, так і відповідного тиску переходу за сталої температури. Встановлено закономірності впливу опромінення на розчинність твердих тіл у рідині.

1. В.М. Новиков, В.В. Игнатъев, В.И. Федулов, В.Н. Черединов, *Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы* (Энергоатомиздат, Москва, 1990).
2. N.A. Atamas, L.A. Bulavin, V.I. Kovalchuk, and A.M. Mayko, *Ukr. J. Phys.* **60**, 453 (2015).
3. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
4. N.A. Atamas, A.M. Yaremko, L.A. Bulavin, V.E. Pogorelov, S. Berski, Z. Latajka, H. Ratajczak, and A. Abkowich-Bienko, *J. Mol. Struct.* **605**, 187 (2002).
5. L.A. Bulavin, D.A. Gavryushenko, M.P. Kulish, P.O. Selishev, and V.M. Sysoev, in *Proceedings of the 4th International Conference on Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (Kyiv, 2008).
6. L.A. Bulavin, D.A. Gavryushenko, P.A. Selyshchev, and V.M. Sysoev, in *Proceedings of the 4th International Conference on Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (Kyiv, 2008).
7. I.V. Gapon, V.I. Petrenko, O. Soltwedel, M.V. Avdeev, V. Zavisova, L.A. Bulavin, I. Antal, P. Kopcansky, and Yu.N. Khaydukov, *J. Surf. Invest. X-ray Synchr. Neutr. Techn.* No. 4, 8 (2015).
8. А. Эйкен, *Курс химической физики* (1930), Т. 1.
9. В.М. Сысоев, С.А. Терлецкий, *ЖФХ* **58**, 2 (1984).
10. В.М. Сысоев, С.А. Терлецкий, *ЖФХ* **59**, 2 (1985).
11. И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур* (Мир, Москва, 2002).
12. L.A. Bulavin, D.A. Gavryushenko, M.P. Kulish, P.O. Selishev, and V.M. Sysoev, in *Proceedings of the 2nd*

International Conference on Current Problems in Nuclear Physics Atomic Energy (Kyiv, 2008).

Одержано 22.05.15

Д.А. Гаврюшенко, К.В. Тарадий

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Р е з ю м е

Радіаційне випромінювання конденсованої середовища призводить до помітного змінення рівноважних термодинамічних властивостей рідинної системи. При радіаційному випромінюванні в рідинах порушується термодинамічне рівноважє, і відбувається перестройка структури рідинки. Такі змінення і відповідні їм наслідки розглядаються в даній статті.

D.A. Gavryushenko, K.V. Taradii

INFLUENCE OF RADIATION ON PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS

S u m m a r y

Irradiation of condensed media appreciably changes the equilibrium thermodynamic properties of liquid systems; in particular, the thermodynamic equilibrium becomes violated, and the liquid restructuring takes place. The corresponding variations in the physical properties of liquid systems and their consequences have been considered.