

Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадій, Н. О. Атамась, В. М. Сисоєв

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ РАДІАЦІЙНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ПАРАМЕТРИ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ В РІДИНАХ

Досліджено вплив радіаційного опромінення на термодинамічні властивості рідинних систем, які визначаються зміною хімічного потенціалу рідини та її компонентів під дією опромінення. Показано, що радіаційне опромінення співіснуючих фаз у стаціонарному стані призводить до зсуву параметрів точок фазових переходів. Визначено зміну температури та тиску фазових переходів першого роду під дією радіаційного опромінення шляхом урахування як ентропійного, так і енергетичного фактора в хімічному потенціалі системи. Установлено закономірності впливу опромінення на зміну параметрів фазової рівноваги системи «тверде тіло - розчин».

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

Вступ

Створення ядерних реакторів четвертого покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики, у тому числі й радіаційної фізики рідин [1]. Насамперед, це обумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів четвертого покоління займають так звані рідкосольові ядерні реактори (MSR), паливо яких представляє собою радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента (урану або плутонію) із фтором, розчинені в розплаві неорганічних солей (літію, натрію, фториду калію тощо.) [2]. Розплави фторидних солей, що циркулюють через активну зону MSR, піддаються опроміненню потоками нейтронів, електронів, γ -квантів й осколків розпаду. Взаємодія радіаційного випромінювання з атомами розплаву спонукає протіканню значної кількості різних процесів, наслідком яких є зміна фізичних та фізико-хімічних властивостей розплаву, зміна характеру його взаємодії з речовиною твердотільних конструкцій ядерної енергетичної установки. У результаті таких процесів можуть змінюватися характеристики конструкційних матеріалів та умови їхньої експлуатації [3].

У MSR тепло генерується безпосередньо в розплавленій солі, яка одночасно є як паливом, так і теплоносієм, тому важливо детально розуміти особливості процесів теплопередачі та інших процесів переносу в таких системах як у штатних, так і в нештатних режимах роботи реактора. Також важливо знати тиск парів розплавлених солей та їхню радіаційну стабільність. Зрозуміло, що для безпечної роботи таких реакторів

необхідно виконати низку фундаментальних досліджень, які стосуються зміни фізико-хімічних властивостей робочої рідини під дією радіаційного опромінення.

В останні десятиліття виконана значна кількість досліджень, присвячених вивченню впливу радіаційного опромінення на фізичні системи, що знаходяться в різних агрегатних станах [4 - 6]. У більшості робіт, в яких описується наслідок такого впливу, розглядається утворення дефектів у кристалічному стані речовини [7, 8]. Разом з тим кількість робіт, присвячена зміні структури та термодинамічних параметрів речовини в рідкому стані, є незначною [9]. В останні роки з'явилися дослідження, присвячені не лише дослідженню утворення радіаційних дефектів на поверхні розділу «тверде тіло - рідина» [10], але й дослідженню фазових переходів «рідина - пара» [11].

Метою даної роботи є дослідження впливу радіаційного опромінення на термодинамічні властивості рідин та рідинних систем, що визначаються зміною хімічного потенціалу рідинної системи та її компонентів під дією опромінення.

Зміна параметрів фазових переходів першого роду під дією опромінення

Радіаційне опромінення рідинного середовища призводить до помітної зміни його рівноважних термодинамічних властивостей, а, як відомо, термодинамічні властивості рідин пов'язані з їхньою структурою. Унаслідок радіаційного опромінення в рідинах порушується термодинамічна рівновага й відбувається перебудова структури рідини. Відновлення рівноважної структури в рідинних системах супроводжується різноманітними релаксаційними процесами, головним чином структурною релаксацією. Проте питання

© Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадій, Н. О. Атамась, В. М. Сисоєв, 2016

детального аналізу релаксаційних процесів та визначення їхнього внеску в динамічні значення термодинамічних параметрів залишається відкритим для різних фазових діаграм [12].

Розглянемо випадок, коли двофазна система, що знаходилась у стані термодинамічної рівноваги із заданими температурою, тиском та кількістю частинок, зазнала впливу радіаційного опромінення від джерела постійної потужності. Через проміжок часу порядку середнього часу між зіткненнями частинок (або характерного часу взаємодії в рідинах) відбувається хаотизація системи [13], і подальша еволюція системи визначається виключно часовою залежністю температури, тиску та потужності джерела випромінювання, яким би не був початковий розподіл молекул у фазовому просторі [14, 15]. Згідно з теоремою Пригожина про стаціонарний стан, у такому випадку система перейде в стан із мінімумом виробництва ентропії [16]. В області стійкості термодинамічної гілки, використовуючи гіпотезу про існування локальної рівноваги [17], можливо однозначно ввести локальні термодинамічні функції і розглядати фазові переходи в рамках термодинаміки рівноважних процесів.

Застосовуючи цей підхід, розглянемо вплив опромінення на протікання можливих фазових переходів першого роду в рідинах. Температура T_0 та тиск p_0 відповідного фазового переходу визначаються розв'язками рівнянь, що відповідають необхідним умовам фазової рівноваги. Зокрема, у випадку однокомпонентної системи ці рівняння для кипіння та кристалізації мають вигляд [18]

$$\mu_1(T_0, p_0) = \mu_2(T_0, p_0), \quad (1)$$

де $\mu_1(T_0, p_0)$ та $\mu_2(T_0, p_0)$ – хімічні потенціали однокомпонентної речовини в першій та другій фазі в точці фазового переходу за температури T_0 та тиску p_0 (базисні системи).

Розглянемо випадок, коли під дією постійного в часі та однорідного в просторі джерела опромінення в i -ій фазі системи генерується лише один вид нових квазічастинок (збуджених молекул тощо) з концентрацією x_i . Залежність хімічного потенціалу $\mu_i(T, p, x_i)$ незбуджених молекул цієї фази від концентрації x_i має вигляд [19]

$$\mu_i(T, p) = \mu_{i0}(T, p) + kT \ln[\gamma_i(T, p, x_i) x_i], \quad (2)$$

де $\mu_{i0}(T, p)$ – хімічний потенціал базової системи; $\gamma_i(T, p, x_i)$ – коефіцієнт активності підсистеми незбуджених молекул.

Зв'язок між потужністю джерела радіаційного опромінення та концентрацією збуджених частинок детально розглянуто в літературі (наприклад, у [12, 20]) і тому в даній статті не розглядається.

Зауважимо, що вираз (2) записано для випадку, коли під дією радіаційного опромінення генерується лише один вид квазічастинок. Разом з тим його можна узагальнити і на більш складні випадки.

Як було зазначено вище, умовою фазової рівноваги під час фазового переходу є рівність хімічних потенціалів речовин в обох фазах (1). При дії радіаційного опромінення її необхідно переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T, p) + kT \ln[\gamma_1(T, p, x_1)(1 - x_1)] = \\ = \mu_{20}(T, p) + kT \ln[\gamma_2(T, p, x_1)(1 - x_2)]. \quad (3) \end{aligned}$$

Задовольнити цій рівності можна лише у випадку, коли фазовий перехід відбувається при новій ефективній температурі T_{ref} фазового переходу (у загальному випадку $T_{ref} \neq T_0$) за умови сталого тиску або нового ефективного тиску p_{ref} фазового переходу (у загальному випадку $p_{ref} \neq p_0$) за сталої температури [21]. Легко бачити, що при наявності збуджених молекул крива температурної або баричної залежності хімічного потенціалу рідини зсувається на величину, що описує відповідну зміну хімічного потенціалу.

Зміна температури фазових переходів першого роду під дією опромінення

Розглянемо зміну температури фазових переходів під дією радіаційного опромінення за умови сталого тиску. Як було зазначено вище, умовою фазової рівноваги під час фазового переходу є рівність хімічних потенціалів речовин в обох фазах (1). При дії радіаційного опромінення за умови сталого тиску вказану умову слід переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T_{ref}, p) + kT \ln[\gamma_1(T_{ref}, p, x_1)(1 - x_1)] = \\ = \mu_{20}(T_{ref}, p) + kT \ln[\gamma_2(T_{ref}, p, x_1)(1 - x_2)]. \quad (4) \end{aligned}$$

Оскільки концентрації збуджених молекул є незначними [9], очевидно, що відхилення δT ефективної температури T_{ref} фазового переходу від базової температури T_0 будуть також малими ($\frac{|\delta T|}{T_0} \ll 1$), тому, розкладаючи μ_{i0} та γ_i у виразі

(3) за ступенями $\frac{\delta T}{T_0}$ у рід Тейлора до лінійних доданків, можна знайти вираз для відносної зміни температури фазового переходу

$$\frac{\delta T}{T_0} = \frac{kT_0 \left[\ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]}{q - kT_0 \left[\ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] - kT_0^2 \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_1 \right)_{p,x_1} - \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_2 \right)_{p,x_2} \right]}, \quad (5)$$

де q – прихована питома (на одну частинку) теплота фазового переходу.

Зазначимо, що вираз (5) можна записати лише далеко від точок неперервних фазових перетворень у фазовому просторі, де ряд для хімічного потенціалу збігається [22, 23].

Для обчислення величини $\frac{\delta T}{T_0}$ необхідно мати

залежність коефіцієнтів активності γ_i від тиску та концентрації, які пов'язані з особливостями рівняння стану системи. Явний вигляд цієї залежності досить часто визначається моделлю регулярних розчинів та емпіричними рівняннями Маргулеса, Ван Лаара, Скетчард - Хаммера тощо.

Зміна температури фазового перетворення під дією опромінення. Ідеальний розчин

Розглянемо випадок, коли розчин є ідеальним. Розчин збуджених та незбуджених частинок для багатьох систем з високою точністю можна вважати ідеальним за довільної концентрації збуджених частинок, адже компоненти розчину (збуджені і незбуджені молекули) є досить схожими як у відношенні взаємодії, так і у відношенні їхньої форми і розміру [24]. Крім того, як правило, розчин можна вважати ідеальним за умови $x_i \ll 1$. У рамках цієї моделі вважається, що внесок ентропійних факторів у термодинамічні потенціали при змішуванні збуджених та незбуджених молекул домінує над енергетичними, якими тоді можна знехтувати. У цьому випадку коефіцієнт активності тотожно дорівнює одиниці, а для відносного зсуву температури $\left(\frac{\delta T}{T_0} \right)_{id}$ можна отримати вираз

$$\left(\frac{\delta T}{T_0} \right)_{id} = \frac{kT_0 \ln \frac{1-x_1}{1-x_2}}{q - kT_0 \ln \frac{1-x_1}{1-x_2}}. \quad (6)$$

Аналіз цього виразу вказує на те, що за малих концентрацій збуджених частинок залежність зсуву температури від x_1 або x_2 є лінійною. Разом з тим знак δT за фіксованих значень x_2 може змінюватись при зміні концентрації частинок в іншій фазі x_1 .

За допомогою виразу (6) можна оцінити величину $\left(\frac{\delta T}{T_0} \right)_{id}$. Так, для рідкого аргону, що співіснує із своєю насиченою парою за температури $T_0 = 87,2\text{K}$ та тиску $p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($q = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/част.}$), δT може досягати $0,1 \text{ K}$ при $x_2 \approx 0,01$.

Розглянемо випадок фазової рівноваги «рідина - пара». Нехай у цьому випадку індекс «2» відноситься до рідкої фази, а індекс «1» – до пари. Величина концентрації збуджених молекул залежить від швидкості їхньої генерації та швидкості розпаду, тобто часу їхнього життя. Швидкість генерації збуджених молекул пропорційна густині речовини та перерізу збудження.

У випадку фазової рівноваги «рідина - пара» густина рідини перевищує густину пари, але час життя збудженого стану молекул пари може бути значно більшим, ніж час життя збудженого стану молекул рідини. Наприклад, якщо цей час визначається зіткненням молекул. Тому для однокомпонентної речовини у випадку, коли час життя збудженого стану молекул пари не перевершує час життя збудженого стану молекул рідини, виконується співвідношення $x_2 > x_1$, тобто температура кипіння збільшується.

У випадку багатокомпонентних рідинних систем переріз збудження частинок різних компонентів може бути різним. Тому, якщо випаровуються в основному частинки, які мають більше значення перерізу збудження, може виконуватись умова $x_2 < x_1$, і температура кипіння буде зменшуватись. Зазначимо, що можливе існування випадку $T = T_0$, який реалізується за очевидної умови $x_2 = x_1$, наприклад, коли опромінення не впливає на електронну підсистему частинок термодинамічної системи.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги «газ - тверде тіло». Тепер індекс «2» відповідає твердому тілу, а індекс «1» – газу.

Перерізи збудження молекул однокомпонентної речовини в газовій і твердій фазах практично однакові. Густина твердої фази значно перевищує густину газової фази, але час життя збудженого стану молекул твердої фаз зазвичай значно менший, ніж час життя збудженого стану молекул газу. Тому для однокомпонентної речовини, залежно від конкретних значень швидкості гене-

рації збуджених молекул та швидкості їхнього розпаду в газовій і твердій фазах, можливі різні співвідношення між кількістю збуджених молекул у співіснуючих фазах. Якщо $x_2 > x_1$, то температура сублімації буде збільшуватись, а у протилежному випадку – зменшуватись.

У випадку багатокомпонентних рідинних систем, що мають різний переріз збудження частинок для різних компонент, співвідношення між концентраціями збуджених молекул у газовій і твердій фазах для різних компонент може бути різним. Це дає змогу здійснювати сепарацію компонент речовини за допомогою її сублімації під опроміненням.

Зміна температури фазового перетворення під дією опромінення. Регулярний розчин

Розглянемо випадок, коли розчин є регулярним. Модель регулярного розчину адекватно опи-

сує термодинамічну поведінку розчинів неелектролітів, разом з тим її застосовують і для твердих розчинів металів. Коефіцієнт активності регулярного розчину можна записати у вигляді [25]

$$kT \ln \gamma_i(T, p, x_i) = \frac{a^{(i)}(p)}{2} x_i^2, \quad (7)$$

де коефіцієнт $a^{(i)}(p)$ за допомогою термодинамічної теорії збурень може бути представлений шляхом комбінації інтегралів $\Phi_{\alpha\beta}^i(T, p)$ від радіальної функції розподілу базисної системи $g_{20}^i(\vec{r}, T, p)$ [26]

$$\frac{a^{(i)}(p)}{kT} = 2\Phi_{\alpha\beta}^i - \Phi_{\alpha\alpha}^i - \Phi_{\beta\beta}^i, \quad (8)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^i = \rho_0(p, T) \int_{\langle V(p, T, N) \rangle_0} d\vec{r} g_{20}^i(\vec{r}, T, p) \left[\exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta} - \Phi_0}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (9)$$

де $\rho_0(p, T)$ – чисельна густина базисної системи; $\Phi_{\alpha\beta}$ – потенціал взаємодії частинок сорту α та β відповідно; Φ_0 – потенціал взаємодії частинок базисної системи.

У випадку регулярного розчину для відносного зсуву температури на основі формули (5) можна отримати вираз

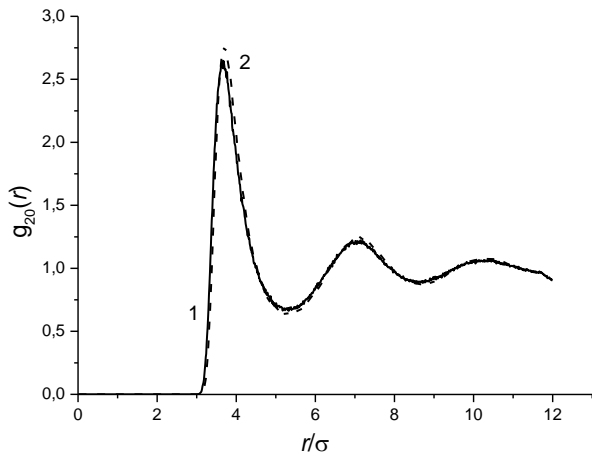
$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta T}{T_0}\right)_{\text{reg}} &= \frac{kT_0 \left[\ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \frac{a^{(1)}(p)}{2kT_0} x_1^2 - \frac{a^{(2)}(p)}{2kT_0} x_2^2 \right]}{q - kT_0 \ln \frac{1-x_1}{1-x_2}} = \\ &= \left(\frac{\delta T}{T_0}\right)_{\text{id}} + \frac{\frac{a^{(1)}(p)}{2} x_1^2 - \frac{a^{(2)}(p)}{2} x_2^2}{q - kT_0 \ln \frac{1-x_1}{1-x_2}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Отже, зсув температури фазового переходу в даному випадку розбивається на два доданки, перший з яких зумовлений виключно ентропійними ефектами (тобто появою нових частинок у розчині, які відрізняються від базових частинок навіть будь-якими несиловими характеристиками), а другий – зміною потенціалу взаємодії збуджених частинок, причому якщо перший доданок за малих концентрацій є лінійним за концентраціями збуджених частинок, то другий доданок – квадратичним, що зумовлює його менший вплив на зсув температури фазового переходу.

Для оцінки внеску енергетичних чинників у зміщення температури фазового переходу згідно з виразами (8) – (10) необхідно, окрім термічного рівняння стану базової системи, задати її радіаль-

ну функцію розподілу $g_{20}^i(\vec{r}, T, p)$, а також потенціали взаємодії пар «збуджена частинка – збуджена частинка» та «збуджена частинка – незбуджена частинка». Для знаходження функції розподілу методами молекулярної динаміки було проведено комп'ютерне моделювання в рамках канонічного ансамблю, детальний опис якого наведено в [27]. Радіальні функції розподілу атомів аргону за різних температур наведено на рисунку.

Для заходження радіальної функції розподілу атомів аргону методами молекулярної динаміки було проведено моделювання в рамках канонічного ансамблю. Метод молекулярної динаміки було реалізовано за допомогою модифікованого програмного пакета DL_POLY_4.05 із часовим кроком 1 фс. Кубічна комірка містила 216 взаємодіючих частинок. При проведенні дослід-



Радіальні функції розподілу атомів аргону за тиску $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па та температур: 1 – 85 К; 2 – 87,2 К.

жень використовувались періодичні граничні умови. Обсяг елементарної комірки досліджуваної системи розраховувався відповідно до експериментальних значень щільності розчину за необхідної температури. Міжмолекулярна взаємодія в досліджуваній рідинній модельній системі описувалась із використанням атом-атомного потенціалу Леннард - Джонса [28].

Для ілюстрації на рисунку наведено радіальні функції розподілу атомів аргону для двох температур.

Отримані методами молекулярної динаміки результати дають змогу встановити, що для аргону за температури $T_0 = 87,2$ К, тиску $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па при $x_1 \approx 10^{-7}$ (газ), $x_2 \approx 0,01$ (рідина) зсув температури фазового переходу першого роду становить $(\delta T)_{reg} \approx 0,11$ К.

Знайдений зсув температури фазового переходу вказує на те, що в рамках запропонованого підходу ентропійні внески в зміну температури фазового переходу при опромінюванні відіграють домінуючу роль, тоді як урахування енергетичних внесків призводить лише до незначного зсуву температури фазового переходу в системі.

Зміна тиску фазових переходів першого роду під дією опромінення

Розглянемо зміну тиску фазових переходів під дією радіаційного опромінення за сталої температури. Повторюючи процедуру, описану вище, для відносної зміни тиску фазового переходу за умови $\frac{|\delta p|}{p_0} \ll 1$ отримаємо вираз

$$\frac{\delta p}{p_0} = \frac{kT \left[\ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \ln \frac{\gamma_1(T, p_0, x_1)}{\gamma_2(T, p_0, x_2)} \right]}{p_0 \Delta v - kT p_0 \left[\left(\frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1(T, p, x_1) \right)_{T, x_1} - \left(\frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2(T, p, x_2) \right)_{T, x_2} \right]}, \quad (11)$$

де $\Delta v = v_{20} - v_{10}$ – зміна питомого (на одну частинку) об'єму у фазовому переході.

Нагадаємо, що вираз (11) можна записати лише далеко від точок неперервних фазових перетворень у термодинамічному просторі, де ряд для хімічного потенціалу збігається.

Зміна тиску фазового перетворення під дією опромінення. Ідеальний розчин

У випадку ідеального розчину для відносного зсуву тиску можна отримати вираз

$$\left(\frac{\delta p}{p_0} \right)_{id} = \frac{kT_0 \ln \frac{1-x_1}{1-x_2}}{p_0 \Delta v}. \quad (12)$$

За допомогою цього виразу оцінимо величину $\left(\frac{\delta p}{p_0} \right)_{id}$. Так, для рідкого аргону, що співіснує із своєю насиченою парою за температури $T_0 = 87,3$ К та тиску $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па

($\Delta v = 5,24 \cdot 10^{-27}$ м³/част.), $(\delta p)_{id} \approx 1200$ Па при $x_2 \approx 0,005$.

Якщо індекс "2" відноситься до твердого тіла, а індекс "1" – до рідини (випадок фазової рівноваги «рідина - тверде тіло»), тоді тиск плавлення залежності від знака величини $x_2 - x_1$, тобто залежно від густини речовини в різних фазах, перерізу збудження молекул різних фаз та часу їхнього життя, може як зменшуватися, так і збільшуватися або залишатись незмінним.

У випадку фазової рівноваги «рідина - пара» індекс "2" відноситься до рідкої фази, а індекс "1" – до пари. Тоді, якщо $x_2 \neq x_1$, тиск кипіння зменшується, а у протилежному випадку – збільшується. Випадок $p = p_0$ реалізується за умови $x_2 = x_1$.

Зміна тиску фазового перетворення під дією опромінення. Регулярний розчин

У випадку регулярного розчину для відносного зсуву температури на основі формули (11)

можна отримати вираз

$$\left(\frac{\delta p}{p_0}\right)_{\text{reg}} = \frac{kT \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \ln \frac{a_1(p_0)x_1^2}{a_2(p_0)x_2^2}}{p_0 \Delta v - p_0 \left[\left(\frac{\partial a_1}{\partial p}\right)_{T,x_1} \frac{x_1^2}{2} - \left(\frac{\partial a_2}{\partial p}\right)_{T,x_2} \frac{x_2^2}{2} \right]}. \quad (13)$$

На відміну від попереднього випадку (див. вираз (10)) розділити у виразі (13) внесок від ентропійних та енергетичних ефектів не можна.

Обчислення зсуву тиску фазового переходу для аргону за температури $T_0 = 87,3$ К та тиску $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па вказує на те, що ентропійні внески в зміну тиску фазового переходу при опромінюванні відіграють домінуючу роль, тоді як врахування енергетичних внесків призводить лише до незначного зсуву тиску фазового переходу в системі. За цих умов $(\delta p)_{\text{reg}} \approx 1000$ Па при $x_1 \approx 10^{-7}$ (газ), $x_2 \approx 0,005$ (рідина).

Вплив радіаційного опромінення на процеси розчинності

Розглянемо вплив радіаційного опромінення на процеси розчинності. У випадку розчинення твердого тіла в рідині умова термодинамічної рівноваги описується також рівнянням (1), в якому $\mu_1(T_0, p_0)$ – хімічний потенціал молекул твердого тіла у кристалічній фазі, а $\mu_2(T_0, p_0)$ – хімічний потенціал молекул твердого тіла, розчинених у рідкій фазі з концентрацією x . У цьому випадку розчинність описується рівнянням Планка - Ван-Лаара для насиченого розчину

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,\text{sat}} = -\frac{V_{2,\text{sat}} - V_{2,s}}{kT \left(\frac{\partial \ln[\gamma(T, p, x)x]}{\partial x}\right)_{T,p}}, \quad (14)$$

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p,\text{sat}} = \frac{Q_2}{kT^2 \left(\frac{\partial \ln[\gamma(T, p, x)x]}{\partial x}\right)_{T,p}}, \quad (15)$$

де Q_2 – теплота розчинення твердої речовини в насиченому розчині.

Як зазначалося вище, при радіаційному опроміненні системи збуджені молекули в рідині з термодинамічної точки зору можна розглядати як

появу третього компонента в розчині. Очевидно, що поява третього компонента повинна впливати на процеси розчинності. Ця проблема досліджена в роботі [29], де варіація концентрації третього компонента пов'язана з варіаціями тиску та температури. Результати впливу появи третього компонента суттєво залежать від того, в якій системі (рідкій чи твердій) більша концентрація збуджених молекул. У випадку, коли концентрація x_1 збуджених молекул у твердому тілі набагато менша, ніж концентрація x_2 збуджених молекул у рідкому розчині, то легко збагнути, що розчинність твердого тіла в рідині збільшується на величину δx , яка визначається з рівняння

$$kTx_2 = \left[kT + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x}\right)_{T,p} \right] \delta x. \quad (16)$$

Якщо розглядати виключно ентропійні ефекти (тобто випадок, коли $\gamma_3(T, p, x) \equiv 1$), то з виразу (16) випливає, що $\delta x = x_2$. Це легко пояснити з фізичної точки зору. Як зазначалося вище, радіаційне опромінення спотворює ближній порядок у 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 (16). Цей ефект також легко пояснити з фізичної точки зору, якщо прийняти до уваги, що радіаційне опромінення спотворює регулярну структуру кристала, утворюючи дефекти кристалічної решітки. Звичайно для зменшення значення термодинамічного потенціалу Гіббса атоми речовини, що розчинена, повертаються до кристала.

Висновки

Дія радіаційного опромінення на рідинну систему призводить до збільшення кофігураційної ентропії, що у свою чергу викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідинної системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз.

Радіаційне опромінення призводить до збудження частини молекул різних фаз. Це викликає зменшення хімічних потенціалів, що у свою чергу приводить до зсуву температур фазових переходів першого роду.

Показано, що ентропійні внески до зміни термодинамічних потенціалів при опромінюванні відіграють домінуючу роль у зсуві параметрів фазового переходу в системі, тоді як урахування

енергетичних внесків призводить лише до незначних зсувів указаної температури та тиску. Величини та знаки відповідних змін визначаються концентраціями збуджених молекул у співіснуючих фазах.

Установлено певні закономірності впливу опромінення на розчинність твердих тіл у рідині.

Показано, що залежно від властивостей речо-

вини в різних фазах (густини, перерізу розсіяння та збудження, часу життя збудженої молекули та ін.) і характеристик опромінення (типу опромінення, його спектра, густини потоку та флюенса) існує можливість як зсуву температури фазового перетворення при сталому тиску, так і зсуву тиску фазового перетворення при сталій температурі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Новиков В.М. и др. Жидкосольевые ядерноэнергетические установки (ЯЭУ) // Ядерная энергетика. Перспективы и проблемы. Физика и техника ядерных реакторов. - М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Haubenreich P.N. Molten salt reactor program: Semiannual progress report for period ending August 31, 1970. ORNL-4622. - Oak Ridge National Laboratory, 1971.
3. Бзнуни С.А., Барашенков В.С., Соснин А.Н. Перспективные электроядерные системы // Физика элементарных частиц и атомного ядра. - 2003. - Т. 34, № 4. - С. 977 - 1032.
4. Draganić I.G. Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature // Radiation Physics and Chemistry. - 2005. - Vol. 72, No. 2. - P. 181 - 186.
5. Pálfi T., Wojnárovits L., Takács E. Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: Concentration dependence // Radiation Physics and Chemistry. - 2010. - Vol. 79, No. 11. - P. 1154 - 1158.
6. Trachenko K. Understanding resistance to amorphization by radiation damage // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - Vol. 16, No. 49. - P. R1491.
7. Trachenko K., Zarkadoula E., Todorov I.N. et al. Modeling high-energy radiation damage in nuclear and fusion applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. - 2012. - Vol. B277. - P. 6 - 13.
8. Malerba L., Marinica M.C., Anento N. et al. Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies // Journal of Nuclear Materials. - 2010. - Vol. 406, No. 1. - P. 19 - 38.
9. Shkrob I.A., Marin T.W., Dietz M.L. On the radiation stability of crown ethers in ionic liquids // The Journal of Physical Chemistry B. - 2011. - Vol. 115, No. 14. - P. 3903 - 3911.
10. Trachenko K., Dove M.T., Salje E. et al. Radiation damage in the bulk and at the surface // Molecular Simulation. - 2005. - Vol. 31, No. 5. - P. 355 - 359.
11. Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G. et al. "Liquid-gas" transition in the supercritical region: Fundamental changes in the particle dynamics // Physical review letters. - 2013. - Vol. 111, No. 14. - P. 145901.
12. Пикаев А.К., Спицын В.И. Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей. - М.: Наука, 1986.
13. Zubarev D.N., Mechanics N.S. Consultants Bureau. - New York, 1974. - P. 368.
14. Kac M. Probability and related topics in physical sciences. Vol. 1. - American Mathematical Soc., 1959.
15. Prigogine I. Mechanics. - New York: N. E. S. Interscience Publishers, 1962.
16. Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. - New York: Interscience, 1967.
17. De Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. - Courier Corporation, 2013.
18. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. - К.: Знання, 2006.
19. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. - New York: John Wiley & Sons, 2014.
20. Селищев П.А. Самоорганизация в радиационной физике. - К.: Аспект-Полиграф, 2004. - 240 с.
21. Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Selishev P.A., Sysoev V.M. // Nucl. Phys. At. Energy. - 2008. - Vol. 24, No 2. - P. 53 - 59.
22. Kozlovskii M.P. The effect of finite size of the system on correlation length behaviour at the presence of external field // Condensed Matter Physics. - 2007. - Vol. 10, No. 2. - C. 173 - 178.
23. Kozlovskii M.P., Romanik R.V. The order parameter and susceptibility of the 3D Ising-like system in an external field near the phase transition point // Condensed Matter Physics. - 2010. - Vol. 13, No. 4. - P. 43004.
24. Trachenko K., Pruneda J.M., Artacho E., Dove M.T. How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage // Physical Review B. - 2005. - Vol. 71. - P. 184104.
25. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. - М.: МГУ, 1987.
26. Сысоев В.М., Терлецкий С.А. О влиянии третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей. II. Связь растворимости с уравнением состояния // Журн. физ. хим. - 1984. - Т. 58, № 2. - С. 370 - 373.
27. Atamas N.A., Bulavin L.A., Kovalchuk V.I. Influence of radiation on the local structure in a NaCl aqueous solution // Ukrainian Journal of Physics. - 2015. - Vol. 60(5). - P. 422 - 427.
28. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. - Oxford: Clarendon Press, 2010.
29. Сысоев В.М., Терлецкий С.А. О влиянии третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей // Журн. физ. хим. - 1984. - Т. 58, № 2. - С. 370 - 373.

Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадий, Н. А. Атамась, В. М. Сысоев

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев***ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКОСТЯХ**

Проведено исследование влияния радиационного излучения на те термодинамические свойства систем, которые определяются изменением химического потенциала жидкости и ее компонентов под действием излучения. Показано, что радиационное облучение сосуществующих фаз в стационарном состоянии приводит к смещению параметров точек фазовых переходов. Определено изменение температуры и давления фазовых переходов первого рода под действием радиационного облучения путем учета как энтропийного, так и энергетического факторов в химическом потенциале системы. Установлены закономерности влияния радиационного облучения на растворимость твердых тел в жидкости.

Ключевые слова: радиационное облучение, фазовые переходы, многокомпонентная система.

L. A. Bulavin, D. A. Gavryshenko, K. V. Taradiy, N. A. Atamas, V. M. Sysoev

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv***INFLUENCE OF IRRADIATION ON THE PHASE EQUILIBRIUM PARAMETERS IN LIQUIDS**

The work is dedicated to the investigation of irradiation influence on those properties of liquid systems, which are defined by the change of chemical potential of the liquid and its components under the influence of irradiation. It was shown that irradiation of the coexistent phases at the stationary state leads to the shift of phase transition point parameters. The shift of the temperature and pressure of the phase transition was obtained for the first order phase transitions under the influence of irradiation. Both entropy and energetic factors were included in chemical potential of the regarded system. The main regularities of irradiation influence on the solubility of solid in liquids were obtained.

Keywords: irradiation, phase transition, multicomponent system.

REFERENCES

1. *Novikov V.M. et al.* Molten salt nuclear power plants (NPP) // Nuclear Energy. Prospects and problems. Physics and technology of nuclear reactors. - Moskva: Energoatomizdat, 1990. (Rus)
2. *Rosenthal M.W., Briggs R.B., Haubenreich P.N.* Molten salt reactor program : Semiannual progress report for period ending August 31, 1970. ORNL-4622. - Oak Ridge National Laboratory, 1971.
3. *Bznuni S.A., Barashenkov V.S., Sosnin A.N.* // Fizika elementarnykh chastits i atomnogo yadra. - 2003. - Vol. 34, No. 4. - P. 977 - 1032. (Rus)
4. *Draganić I.G.* Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature // Radiation Physics and Chemistry. - 2005. - Vol. 72, No. 2. - P. 181 - 186.
5. *Pálfı T., Wojnárovits L., Takács E.* Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: Concentration dependence // Radiation Physics and Chemistry. - 2010. - Vol. 79, No. 11. - P. 1154 - 1158.
6. *Trachenko K.* Understanding resistance to amorphization by radiation damage // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - Vol. 16, No. 49. - P. R1491.
7. *Trachenko K., Zarkadoula E., Todorov I.N. et al.* Modeling high-energy radiation damage in nuclear and fusion applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. - 2012. - Vol. B277. - P. 6 - 13.
8. *Malerba L., Marinica M.C., Anento N. et al.* Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies // Journal of Nuclear Materials. - 2010. - Vol. 406, No. 1. - P. 19 - 38.
9. *Shkrob I.A., Marin T.W., Dietz M.L.* On the radiation stability of crown ethers in ionic liquids // The Journal of Physical Chemistry B. - 2011. - Vol. 115, No. 14. - P. 3903 - 3911.
10. *Trachenko K., Dove M.T., Salje E. et al.* Radiation damage in the bulk and at the surface // Molecular Simulation. - 2005. - Vol. 31, No. 5. - P. 355 - 359.
11. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G. et al.* "Liquid-gas" transition in the supercritical region: Fundamental changes in the particle dynamics // Physical review letters. - 2013. - Vol. 111, No. 14. - P. 145901.
12. *Pikaev A.K., Spitsyn V.I.* Modern Radiation Chemistry: The radiolysis of gases and liquids. - Moskva: Nauka, 1986. (Rus)
13. *Zubarev D.N., Mechanics N.S.* Consultants Bureau. - New York, 1974. - P. 368.
14. *Kac M.* Probability and related topics in physical sciences. Vol. 1. - American Mathematical Soc., 1959.
15. *Prigogine I.* Mechanics. - New York: N. E. S. Interscience Publishers, 1962.
16. *Prigogine I.* Introduction to thermodynamics of irreversible processes. - New York: Interscience, 1967.
17. *De Groot S.R., Mazur P.* Non-equilibrium thermodynamics. - Courier Corporation, 2013.
18. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoyev V.M.* Molecular Physics. - Kyiv: Znannya, 2006. (Ukr)
19. *Kondepudi D., Prigogine I.* Modern thermodynamics:

- from heat engines to dissipative structures. - New York: John Wiley & Sons, 2014.
20. *Selishchev P.A.* Self-organization in radiation physics. - Kyiv: Aspekt-Poligraf, 2004. - 240 p. (Rus)
21. *Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Selishev P.A., Sysoev V.M.* // Nucl. Phys. At. Energy. - 2008. - Vol. 24, No 2. - P. 53 - 59.
22. *Kozlovskii M.P.* The effect of finite size of the system on correlation length behaviour at the presence of external field // Condensed Matter Physics. - 2007. - Vol. 10, No. 2. - C. 173 - 178.
23. *Kozlovskii M.P., Romanik R.V.* The order parameter and susceptibility of the 3D Ising-like system in an external field near the phase transition point // Condensed Matter Physics. - 2010. - Vol. 13, No. 4. - P. 43004.
24. *Trachenko K., Pruneda J.M., Artacho E., Dove M.T.* How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage // Physical Review B. - 2005. - Vol. 71. - P. 184104.
25. *Durov V.A., Ageev E.P.* The thermodynamic theory of non-electrolyte solutions. - Moskva: MGU, 1987. (Rus)
26. *Sysoev V.M., Terletskij S.A.* // Zhurn. fiz. khim. - 1984. - Vol. 58, No. 2. - P. 370 - 373. (Rus)
27. *Atamas N.A., Bulavin L.A., Kovalchuk V.I.* Influence of radiation on the local structure in a nacl aqueous solution // Ukrainian Journal of Physics. - 2015. - Vol. 60(5). - P. 422 - 427.
28. *Allen M.P., Tildesley D.Y.* Computer Simulation of Liquids. - Oxford: Clarenton Press, 2010.
29. *Sysoev V.M., Terletskij S.A.* // Zh. fiz. khim. - 1984. - Vol. 58, No. 2. - P. 370 - 373. (Rus)

Надійшла 05.02.2016
Received 05.02.2016