

ПРО РОЗРАХУНОК СТАТИЧНОЇ
ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ ЛАВОПОДІБНИХ
ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ОБ’ЄКТА “УКРИТТЯ”М. Кориневський^{a, b}^a Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна^b Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького 1, 79011, Львів, Україна

(Отримано 13 липня 2006 р.)

Для опису діелектричних властивостей лавоподібних паливовмісних матеріалів об’єкту “Укриття” запропоновано статистичний підхід, який ґрунтується на трактуванні цих матеріалів як непорядкованих систем із нерівноважним типом безладу. Термодинамічні функції системи розраховані із використанням методу реплік. Отримано вираз для статичної діелектричної сприйнятливості, показано, що в певній температурній області у її поведінці спостерігається слабе відхилення від закону Кюри-Вейса.

Ключові слова: лавоподібні паливовмісні матеріали, діелектрична сприйнятливість.

PACS: 75.10.Nk; 77.22.Ch; 77.84.F

УДК: 548.537.621

Вступ

Минає 20 років від часу аварії на четвертому блоці Чорнобильської АЕС – найбільшої техногенної катастрофи в історії цивілізації. Основне завдання, яке постало у зв’язку з цією подією перед вченими та інженерно-технічними працівниками, полягає у забезпеченні гарантовано-безпечного існування залишків аварії та мінімізація їх шкідливого впливу на оточення. Моніторинг і прогнозування розвитку фізико-хімічних процесів у радіоактивних матеріалах, що знаходяться в межах захисної споруди четвертого блоку – об’єкта “Укриття”, є одним із важливих завдань вчених-матеріалознавців. Вивчення діелектричних властивостей залишків ядерного палива є необхідною складовою комплексного дослідження і прогнозування процесів у післяаварійному блоці.

Однією із трьох основних агрегатних форм, у яких знаходиться ядерне паливо в об’єкті “Укриття” (поряд із фрагментами твелів, що містять діоксид урану UO_2 , та дрібнодисперсними пиловими частинками із широкою гамою радіоактивних елементів) є лавоподібні паливовмісні маси (ЛПВМ). ЛПВМ-гетерогенні тверді розчини із склоподібною матрицею і вкрапленнями кристалічних зерен. Ці зерна переважно складаються із стехіометричних окислів урану із домішками α -активних ізотопів плутонію, америцію, кюрію, β -активного стронцію, γ -активного цезію і урану. ЛПВМ сформувалися в процесі взаємодії і вистигання розплаву ядерного палива та матері-

алів засипки (доломіт, пісок, в’язучі матеріали) під час і після ядерної аварії 26 квітня 1986 року. Важливе місце в складі ЛПВМ належить чорнобиліту – урановмісному силікату цирконію техногенного походження [1].

Перебуваючи в стані постійного внутрішнього радіаційного опромінення (α , β , γ), ЛПВМ весь час змінюються, руйнуються і самоорганізуються. Усе це відбувається на стані їх фізичних властивостей (механічна міцність, теплопровідність, діелектричні, магнітні характеристики тощо). Як показують оцінки і прогнози змін ЛПВМ під дією самоопромінення [2], основний вклад в утворення радіаційних дефектів у них (до 90 %) вносять ядра віддачі. Цей процес супроводжується інтенсивним електронним збудженням оточення, руйнуванням хімічних зв’язків, зміною електронної густини станів, і, в результаті, великою лабільністю структурних характеристик матеріалу.

З хімічної точки зору ЛПВМ близькі до силікатного скла (SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3) і за структурою можуть розглядатися як структурно непорядкована система з нерівноважним розподілом дефектів (мікро- і нановключення, пори, дислокації тощо) [3]. Через об’єктивні експериментальні труднощі діелектричні властивості ЛПВМ наразі вивчені недостатньо. Повні температурні залежності діелектричної проникності не досліджені. Проте існуючі дані для її дійсної частини та тангенса кута діелектричних втрат за кімнатної температури у широкому діапазоні частот ($7 \leq \epsilon' \leq 18$, $10^{-2} \leq \delta \leq 30 \cdot 10^{-2}$)

свідчать про те, що для моделювання діелектричних властивостей ЛПВМ можна скористатися моделлю промислових силікатних стекл.

Щодо питання про механізми поляризації (відгук на зовнішнє електричне поле), то необхідно розрізняти ситуацію, що зустрічається в кристалічному SiO_2 як системі із жорсткими ковалентними зв'язками між атомами (електронний і поляризаційний механізми поляризації), і тим, що в радіаційно ушкодженій склоподібній суміші SiO_2 істотно вищою є рухливість окремих атомів (іонний механізм поляризації). У цьому разі можна говорити про існування так званих трицентрових зв'язків [4], коли електронна густина з однієї пари ковалентних атомів перерозподіляється на три сусідні атоми (наприклад, $O - O - Si$). При цьому ширина потенціальної ями для середнього атома є значно більшою від відповідної ширини за чистого ковалентного зв'язку. Центральний атом рухається тепер із більшою амплітудою і, не виключено, що потенціальна яма стає двомінімумною. З теоретичного погляду для опису цієї ситуації перспективними видаються дослідження із застосуванням модельного псевдоспінового формалізму. Підходи, апробовані в теорії сегнетоелектриків з водневими зв'язками, можуть бути використані тут.

Під час радіаційного ушкодження основних елементів структури (SiO_2) склоподібних ЛПВМ найбільшу імовірність мають двочастинкові дефекти типу дефектів Френкеля (утворення вакансії і зміщення атома у міжвузлове положення). До таких дефектів належать E' -центри (трикоординований кремній з одним обірваним ковалентним зв'язком) і немостикові кисні (зв'язані лише одним ковалентним зв'язком). Типовими ефектами, які супроводжують процеси радіоактивного дефектоутворення, є існування автолокалізованих екситонів і біекситонів (з утворенням E' -центра і зміщенням атома кисню у міжвузлове положення).

Отже, з точки зору механізму формування діелектричних властивостей, ЛПВМ можна розглядати як склоподібне середовище з наявністю великої кількості обірваних зв'язків, атомів у міжвузлових положеннях, збільшеною рухливістю зв'язаних атомів, значною пористістю, існуванням води у порах. Це дає можливість виокремити такі складові поляризаційного механізму в ЛПВМ:

1. Електронна поляризація – зміщення під дією зовнішнього електричного поля центра розподілу електронної густини атома, виникнення дипольного моменту (ядро – центр електронної оболонки) [5]. При цьому $\epsilon' = 2 - 3$ і слабо залежить від температури. Найбільший внесок в електронну поляризацію ЛПВМ дають іони кисню та важкі іони урану і трансуранових елементів (великі діаметри атомів).
2. Поляризація мікроскопічних пор – перерозподіл електричних зарядів навколо пори, втрата нею сферичної симетрії, виникнення дипольно-

го моменту [6]. Якщо коефіцієнти об'ємної і поверхневої дифузії дуже відрізняються (притік вакансій на поверхню пори з об'єму не компенсується їх відтоком по поверхні), пора переміщатиметься в зовнішньому електричному полі.

3. Теплова іонна поляризація – зміщення слабо зв'язаних та міжвузельних атомів, впорядкування зовнішнім електричним полем хаотичних теплових перескоків атомів, виникнення переважачого в напрямку поля надлишкового переносу атомів і відповідно дипольного моменту. При цьому діелектрична проникність середовища залежить від ступеня його дефектності і в наближенні ефективного часу релаксації може бути розрахована.

Друга і третя складові поляризаційного механізму в ЛПВМ, за оцінками вкладу в ϵ' , є основними у формуванні статичної діелектричної проникності. Врахування різних неоднорідностей і дефектів призводить до розширення спектра часів релаксації і є істотним фактором в отриманні задовільного теоретичного вирішення проблеми.

I. Модель діелектричного середовища у ЛПВМ

В умовах постійного внутрішнього самопромінення структура ЛПВМ зазнає неперервних змін. Приймаючи, що основними фізичними чинниками дефектоутворення середовища є α -частинки та важкі ядра віддачі α -випромінювачів, було зроблено оцінку загальної кількості радіаційних пошкоджень в об'ємі ЛПВМ [2, 7]. Вона коливається залежно від концентрації палива у межах $(4 - 7)10^4$ зміщень на атом, тобто наближається до 0,1 %. Оскільки майже вся енергія ядер віддачі (а саме вони забезпечують до 90 % стійких радіаційних дефектів) витрачається на виникнення атомних зміщень, можна вважати, що концентрація індукованих дипольних моментів є не меншою, ніж 0,1 % за об'ємом. А з врахуванням інших механізмів дефектоутворення, зокрема електронного, а також впливу на ближнє оточення так званих розвпорядкованих областей, які виникають на поверхні та в об'ємі ЛПВМ під дією важких ядер віддачі та уламків поділу палива, ця оцінка зростає щонайменше у декілька разів.

Переважно величина індукованих диполів, їх орієнтація та розподіл у просторі є цілком випадковими. Проте ефективне значення дипольного моменту d може бути оцінене, припускаючи, що заряд іона, що зміщується, становить до кількох одиниць елементарного заряду, а саме зміщення Δl є порядку $0,04 - 0,08 \text{ \AA}$ [6, 7]. Маємо

$$d = q\Delta l = (1-5)1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot (4-8) \cdot 10^{-12} \text{ м} = (0,64 - 6,4) \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}. \quad (1)$$

Як побачимо далі із розрахунків, для отримання експериментально спостережуваних значень

$\varepsilon' \approx 10 - 20$ стала Кюрі–Вейса для цих матеріалів за порядком величини повинна становити кілька тисяч кельвінів. Таке значення сталої Кюрі–Вейса є характерним для механізмів поляризації типу "порядок-безлад" [8]. Це дає підстави вважати достатньо обґрунтованою такою моделлю опису діелектричних властивостей ЛПВМ: створені під дією іонізуючого випромінювання (з урахуванням зазначених вище основних механізмів) ефективні електричні диполі взаємодіють між собою, що призводить до виникнення помітних кореляційних явищ та до зростання діелектричної сприйнятливості середовища ЛПВМ. Через порівняно низьку концентрацію ефективні диполі не зазнають спонтанного впорядкування (процеси розвиваються нижче від перколяційного порога), тобто завжди спостерігаємо параелектричну фазу.

Просторовий розподіл індукованих ефективних дипольних моментів є істотно неоднорідним, а їх стан значною мірою нерівноважним. Це створює ситуацію, в якій середовище ЛПВМ можна вважати за аморфне із нерівноважним типом безладу. Під час дослідження діелектричних властивостей ЛПВМ методами статистичної фізики необхідним є використання адекватних негібсівських способів усереднення. Одним із ефективних і добре апробованих серед них є метод реплік [9].

II. Гамільтоніан системи

Для розгляду взаємодії між створеними радіаційним випромінюванням ефективними дипольними моментами у середовищі ЛПВМ використаємо модель ґраткового газу (див. [10]). Це означає, що вивчатиметься поведінка квазікристалічної системи із випадковим нерівноважним заповненням вузлів ґратки дипольними частинками. Потенціал диполь-дипольної взаємодії у цьому випадку має такий вигляд:

$$J_{ff'}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \frac{(\vec{d}_{if}, \vec{d}_{jf'})}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{\xi}_{ff'}|^3} - \frac{3(\vec{d}_{if}(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{\xi}_{ff'}))(\vec{d}_{jf'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{\xi}_{ff'}))}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{\xi}_{ff'}|^5}, \quad (2)$$

де \vec{d}_{if} – вектор дипольного моменту f -тої частинки, що знаходиться у вузлі із радіус-вектором \vec{R}_i ; $\vec{\xi}_{ff'}$ – вектор відносного положення частинок f і f' на кожному вузлі ґратки.

Оскільки величина довільного \vec{d}_{if} є випадковою і слабоконтрольованою, закон її розподілу важко встановити. Тому зробимо таке припущення: усі дипольні моменти \vec{d}_{if} однакові за величиною, їх абсолютні значення задовольняють оцінку (1), а напрямки є цілком рівномірними. Це означає, що у (2) розглядатимуться середні ефективні значення \vec{d}_{if} , для яких використаємо квазіспінове представлення:

$$\vec{d}_{if} = d\vec{S}_{if}, \quad (3)$$

де \vec{S}_{if} – набір трьох матриць Паулі;

$$S^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$S^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Враховуючи взаємодію із паралельним до вісі z зовнішнім електричним полем E , маємо такий вираз для ефективного гамільтоніана дипольної системи:

$$H = E \sum_{i=1}^N \sum_{f=1}^{f_0} \hat{n}_i S_{if}^z - \quad (5)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{f,f'=1}^{f_0} \sum_{\alpha=1}^3 \alpha \alpha V_{ij}^{ff'} \hat{n}_i \hat{n}_j S_{if}^{\alpha} S_{jf'}^{\alpha},$$

де $d^{2\alpha\alpha} V_{ij}^{ff'} = J_{ff'}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$, N – кількість вузлів кристалічної ґратки; f_0 – кількість дипольних частинок на одному вузлі, $\alpha = x, y, z$. Оператори заповнення \hat{n}_i , які характеризують перебування або відсутність дипольної частинки у вузлі i , мають такі власні значення:

$$n_i = \begin{cases} 1, & \text{якщо на } i\text{-тому вузлі перебуває хоча б} \\ & \text{одна дипольна частинка,} \\ 0, & \text{якщо на } i\text{-тому вузлі дипольні частинки} \\ & \text{відсутні.} \end{cases}$$

Зрозуміло, що повний розгляд проблеми розрахунку термодинамічних функцій системи із гамільтоніаном (5) – завдання занадто глобальне. Тому для її реалізації скористаємось так званим кластерним підходом, коли взаємодія між частинками, які знаходяться на одному вузлі кристалічної ґратки (найближчі сусіди), береться точно, а для врахування взаємодії частинок із різних вузлів використовується наближення середнього самоузгодженого поля [11, 12]. Тобто в (5) виділяємо дві складові:

$$H = H_0 + H_1, \quad (6)$$

де

$$H_0 = E \sum_{i=1}^N \sum_{f=1}^{f_0} \hat{n}_i S_{if}^z - \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{f,f'=1}^{f_0} \sum_{\alpha=1}^3 \alpha \alpha V_{ii}^{ff'} \hat{n}_i S_{if}^{\alpha} S_{if'}^{\alpha};$$

$$H_1 = -\frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \sum_{f,f'=1}^{f_0} \sum_{\alpha=1}^3 \alpha \alpha V_{ij}^{ff'} \hat{n}_i \hat{n}_j S_{if}^{\alpha} S_{jf'}^{\alpha}. \quad (8)$$

Оскільки обидва доданки у правій частині (7) комутують, то вони мають і спільну систему власних функцій [13]. Це означає, що власні значення W

гамільтоніана H_0 можуть бути розраховані за формулами:

$$\begin{aligned} W &= V[f_0 S(S+1) - S'(S'+1)] - M'E, \\ S' &= 0, 1, 2, 3, \dots, \quad f_0 S, \quad \text{якщо } f_0 \text{ - парне,} \\ S' &= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad f_0 S, \quad \text{якщо } f_0 \text{ - непарне,} \\ M' &= -S', -S'+1, -S'+2, \dots, S'-2, S'-1, S'. \end{aligned} \quad (9)$$

Тут було використано, що

$$\alpha\alpha V_{ii}^{ff} = 0, \quad \alpha\alpha V_{ii}^{ff'} = V, \quad \text{коли } f \neq f'. \quad (10)$$

Для кластерів із фіксованою кількістю частинок f_0 матимемо:

$$\begin{aligned} \underline{f_0 = 2} \quad \frac{W_1}{N} &= \frac{3V}{2}, \quad \frac{W_2}{N} = -\frac{V}{2} + E, \quad \frac{W_3}{N} = -\frac{V}{2}, \quad \frac{W_4}{N} = -\frac{V}{2} - E; \\ \underline{f_0 = 3} \quad \frac{W_1}{N} &= \frac{3V}{2} + \frac{E}{2}, \quad \frac{W_2}{N} = +\frac{3V}{2} - \frac{E}{2}, \quad \frac{W_3}{N} = -\frac{3V}{2} + \frac{3E}{2}, \\ &\frac{W_4}{N} = -\frac{3V}{2} + \frac{E}{2}, \quad \frac{W_5}{N} = -\frac{3V}{2} - \frac{E}{2}, \quad W_6 = -\frac{3V}{2} - \frac{3E}{2}; \\ \underline{f_0 = 4} \quad \frac{W_1}{N} &= 3V, \quad \frac{W_2}{V} = V + E, \quad \frac{W_3}{N} = V, \quad \frac{W_4}{N} = V - E, \quad \frac{W_5}{N} = -3V + 2E, \\ &\frac{W_6}{V} = -3V + E, \quad \frac{W_7}{N} = -3V, \quad \frac{W_8}{N} = -3V - E, \quad \frac{W_9}{N} = -3V - 2E. \end{aligned} \quad (11)$$

Формули (9) визначають значення енергії кластера із f_0 частинок. Проте, починаючи із $f_0 = 3$, спостерігається виродження деяких станів, оскільки кількість різних енергетичних рівнів W_k є меншою від повної кількості станів:

$$n = 2^{f_0}. \quad (12)$$

Виконуючи перехід від операторів спіна (матриць Паулі) до узагальнених операторів переходу Y_i^λ , які характеризують стани групи-кластера із f_0 квазіспінових частинок (докладно про це див. [12, 14]), отримуємо гамільтоніан (6)–(8) у формі

$$H = \sum_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} \left\{ \sum_{i=1}^N \Lambda_\lambda \hat{n}_i Y_i^\lambda - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \Phi_{ij}^\lambda \hat{n}_i \hat{n}_j Y_i^\lambda Y_j^\lambda \right\}. \quad (13)$$

Оператори Y_i^λ задовольняють такі переставні співвідношення [12]:

$$[Y_i^\lambda, Y_j^{\lambda'}] = \sum_{\mu=1}^{2^{2f_0}} W_{\lambda\lambda'}^\mu Y_i^\mu \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } i = j, \\ 0, & \text{якщо } i \neq j, \end{cases}$$

$$W_{\lambda\lambda'}^\mu = \sum_{r,s,t=1}^{2^{2f_0}} \{U_{rs\lambda} U_{st\lambda'} - U_{st\lambda} U_{rs\lambda'}\} U_{rt\mu}. \quad (14)$$

Матриці $U_{rs\lambda}$ (r, s, t – звичайні індекси, а λ, λ', μ – подвійні індекси, $\mu = 2^{f_0}(n-1) + m$, $n, m = 1, 2, \dots, 2^{f_0}$ – номери станів групи-кластера із f_0 частинок) знаходимо як розв'язки системи секулярних рівнянь, що діагоналізують (за станами різних кластерів) між-

частинкову взаємодію $\alpha\alpha V_{ij}^{ff'}$:

$$\sum_{\mu,\mu'=1}^{2^{2f_0}} \left\{ \sum_{f,f'=1}^{f_0} \sum_{\alpha=1}^3 \alpha\alpha V_{ij}^{ff'} \alpha A_\mu^f \alpha A_{\mu'}^{f'} U_{\mu\lambda} U_{\mu'\lambda'} \right\} = \Phi_{ij}^\lambda \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (15)$$

де αA_μ^f – власні вектори одновузлового (однокластерного) гамільтоніана (7).

Перевага отриманого представлення гамільтоніана у формі (13) полягає в тому, що внутрі- та міжкластерні взаємодії різних частинок включені у коефіцієнти Λ_λ та Φ_{ij}^λ , а сама форма (13) має вигляд міжвузлової (міжкластерної) взаємодії гайзенберґівського типу. Конкретний вигляд коефіцієнтів Λ_λ , Φ_{ij}^λ залежить як від симетричних властивостей $\alpha\alpha V_{ij}^{ff'}$, так і від розміру кластера f_0 .

У разі двочастинкового кластера ($f_0 = 2$), коли найістотнішими є лише парні короткосяжні кореляції між частинками, матимемо [12]:

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= -\frac{V}{\sqrt{2}}, \quad \Lambda_2 = -\sqrt{2}E, \quad \Lambda_{14} = \frac{3}{2}V, \quad \Lambda_{15} = -\frac{V}{2}; \\ \Phi_{ij}^2 &= \Phi_{ij}^5 = -\Phi_{ij}^{11} = V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}, \\ \Phi_{ij}^4 &= \Phi_{ij}^7 = -\Phi_{ij}^{10} = V_{ij}^{11} - V_{ij}^{12} \quad \text{для усіх } \alpha = x, y, z; \end{aligned} \quad (16)$$

усі решта Λ_λ та Φ_{ij}^λ дорівнюють нулеві.

Принагідно зауважимо, що величини Λ_λ в (16) не є власними енергіями двочастинкового кластера, оскільки в представленні операторів Y_i^λ перший доданок в (13) не є діагональним. Власними енергіями такого кластера є рівні W_1, \dots, W_4 при $f_0 = 2$ у формулах (11).

III. Реплічний розклад

Для виконання конфігураційного усереднення по випадкових розміщеннях дипольних частинок у вузлах кристалічної ґратки з метою розрахунку термодинамічних функцій модельної системи ЛПВМ використовуємо метод реплік [9]. У цьому методі для врахування нерівноважного розподілу дипольних частинок у матриці ЛПВМ конфігураційне усереднення необхідно здійснювати не у виразі для статистичної суми, як це було б правильно для їх гібсівського розподілу, а у виразі для логарифма статистичної суми, тобто для вільної енергії. Стисло цей метод формулюється так: для отримання термодинамічних функцій системи необхідно виконати два різного типу усереднення – локальне термодинамічно рівноважне усереднення за заданого розподілу міжчастинкових взаємодій, а також стохастичне усереднення відповідно до вибраної форми розподілу цих взаємодій. Ця форма визначається типом безладу і у нашому випадку має біноміальний характер відповідно із власними значеннями оператора числа заповнення вузлів \hat{n}_i .

Вводячи $m = 2^{2f_0} N$ реплік $\sigma_i^{\lambda k}$ замість змінних Y_i^λ у гамільтоніані (13), для середнього значення логарифма статистичної суми Z матимемо:

$$\overline{\ln Z} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\overline{Z^m} - 1}{m} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{Sp \exp \left\{ -\beta V \sum_{i,j=1}^N \sum_{k=1}^m H_{ij}(\sigma^k) \right\} - 1}{m}, \quad (17)$$

де

$$H_{ij}(\sigma^k) = \frac{1}{V} \sum_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} \left[\Lambda_\lambda \sigma_i^{\lambda k} \delta_{ij} - \frac{1}{2} \Phi_{ij}^\lambda \sigma_i^{\lambda k} \sigma_j^{\lambda k} \right] \quad (18)$$

є реплічний гамільтоніан двох вузлів; – означає стохастичне середнє; $\beta = \frac{1}{kT}$; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Розрахунок правої сторони у виразі (17) вимагає використання комутаційних властивостей реплічних

змінних $\sigma_i^{\lambda k}$, які очевидно збігаються із (14). Проте повне їх врахування істотно ускладнює проблему, а тому для спрощення в подальшому вважатимемо вихідні оператори \vec{S}_{if} просто класичними векторами.

Використаємо таку властивість для випадкових біноміальних величин: якщо імовірність такої величини χ_l з l можливих значень мати реалізацію r є

$$Pr \{ \chi_p = r \} = \binom{l}{r} p^r q^{l-r}, \quad (19)$$

то очікуване значення експоненціальної функції $\exp \{ a \chi_l \}$ визначатиметься формулою [15, 16]:

$$E \{ \exp \{ a \chi_l \} \} = (pe^a + q)^l, \quad (20)$$

де $p = n$, $q = 1 - n$, n – концентрація.

Аналітичне продовження (20) при $l \rightarrow 0$ можна отримати, використавши означення натурального логарифма (ліва рівність у (17)):

$$E \left[\exp \left\{ -\beta V \sum_{i,j=1}^N \sum_{k=1}^m H_{ij}(\sigma^k) \chi_l \right\} \right] = 1 + l \ln \left[n \exp \left\{ -\beta V \sum_{i,j=1}^N \sum_{k=1}^m H_{ij}(\sigma^k) \right\} + 1 - n \right]. \quad (21)$$

Звідси знаходимо вираз для ефективного гамільтоніана системи:

$$-\beta H = \sum_{i,j=1}^N \ln \left[n \exp \left\{ -\beta V \sum_{k=1}^m H_{ij}(\sigma^k) + 1 - n \right\} \right] = \sum_{i,j=1}^N \lim_{l \rightarrow 0} \frac{E \left[\exp \left\{ -\beta V \sum_{k=1}^m H_{ij}(\sigma^k) \chi_l \right\} \right] - 1}{l}. \quad (22)$$

Використавши тотожність

$$\exp \left\{ \sum_{k=1}^m A_k \right\} = \prod_{k=1}^m [\operatorname{ch} A_k (1 + \operatorname{th} A_k)] = \prod_{k=1}^m \operatorname{ch} A_k \prod_{k=1}^m (1 + \operatorname{th} A_k), \quad (23)$$

подамо (22) у вигляді ряду за числом сум по репліках:

$$-\beta H = \sum_{ij}^N \left[J_1 \sum_k H_{ij}(\sigma^k) + J_2 \sum_{k_1, k_2} H_{ij}(\sigma^{k_1}) H_{ij}(\sigma^{k_2}) + \dots + J_s \sum_{k_1, k_2, \dots, k_s} H_{ij}(\sigma^{k_1}) H_{ij}(\sigma^{k_2}) \dots H_{ij}(\sigma^{k_s}) + \dots \right]. \quad (24)$$

Тут

$$J_s = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{1}{l} E \left\{ [\operatorname{ch}(\beta V \chi_l)]^m [\operatorname{th}(\beta V \chi_l)]^s \right\}. \quad (25)$$

Використовуючи (19) і спрямовуючи число реплік m до нуля, із (25) отримаємо такий вираз для J_s :

$$J_s = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{1}{l} \sum_{r=1}^l \binom{l}{r} n^r (1-n)^{l-r} (\operatorname{th} \beta V r)^s. \quad (26)$$

Оскільки для степенів $(\text{th } \beta Vr)^s$ маємо такі пред-
ставлення:

$$\begin{aligned} \text{th } \beta Vr &= 1 + \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t 2e^{-2\beta Vrt}, \\ \text{th}^2 \beta Vr &= 1 + \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t 4te^{-2\beta Vrt}, \\ \text{th}^3 \beta Vr &= 1 + \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t (4t^2 + 2)e^{-2\beta Vrt}, \dots, \end{aligned} \quad (27)$$

то після виконання сумувань по r і здійснення граничного переходу $l \rightarrow 0$ отримаємо:

$$\begin{aligned} J_1 &= \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t 2 \ln(1 - n + ne^{-2\beta Vt}), \\ J_2 &= \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t 4t \ln(1 - n + ne^{-2\beta Vt}), \\ &\vdots \\ J_s &= \sum_{t=1}^{\infty} (-1)^t P_{s-1}(t) \ln(1 - n + ne^{-2\beta Vt}), \end{aligned} \quad (28)$$

де $P_{s-1}(t)$ – поліном по t степеня $s - 1$. Отримані універсальні (для біноміального розподілу випадкових величин) функції $J_1, J_2, \dots, J_s, \dots$ характеризують концентраційні властивості ефективного гамільтоніана (24).

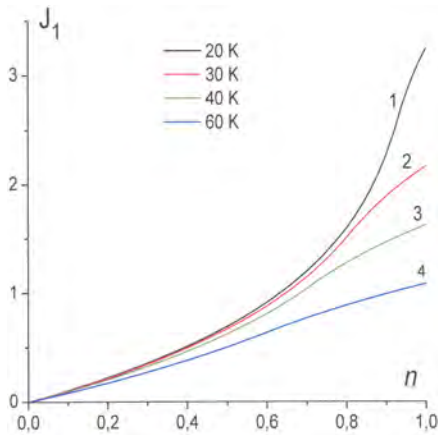


Рис. 1. Концентраційна залежність функції J_1 за різних температур

Тут

$$\begin{aligned} A &= J_1 + J_2 \frac{1}{V^2} \left[\sum_{j=1}^N V_{ij}^{11} V_{ij}^{12} + \left(V^2 + \left(\sum_j V_{ij}^{12} \right)^2 \right) g \right], \\ B &= J_1 \frac{P}{2V} \sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}) + J_2 \frac{P^3}{V^2} \left(\sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}) \right)^2, \\ C &= J_1 \frac{P^2}{2V} \sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}) - J_2 \left[1 - \frac{g^2}{2} - \frac{1}{2V^2} \left(\sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + gV_{ij}^{12}) \right)^2 - \frac{3P^4}{V^2} \left(\sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}) \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (32)$$

На рис. 1 і 2 показано залежності від густини дипольних частинок найважливіших серед цих функцій J_1 і J_2 за різних значень температури. Як бачимо, J_1 має характер концентраційного вкладу дипольної підсистеми, а J_2 відповідає за її кореляційні властивості під час неповного заповнення. J_3, J_4 тощо відповідають за кореляції вищих порядків.

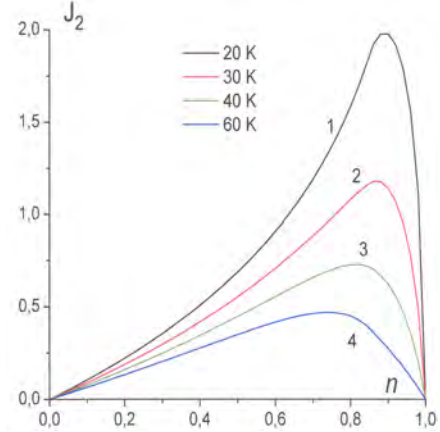


Рис. 2. Концентраційна залежність функції J_2 за різних температур

IV. Термодинамічні функції

Для розрахунку вільної енергії системи

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Sp \{ e^{-\beta H} \} \quad (29)$$

використаємо кластерне наближення, яке в нашому випадку полягає у точному врахуванні одновузлової і нехтуванні квадратичними флуктуаціями міжвузлової частини (18):

$$(\sigma_i^{\lambda k} - \langle \sigma_i^{\lambda k} \rangle) (\sigma_j^{\lambda k} - \langle \sigma_j^{\lambda k} \rangle) = 0, \quad \text{при } i \neq j. \quad (30)$$

З точністю до другого порядку в діагональному варіанті реплічного розкладу (24) і для $f_0 = 2$ у (18) матимемо:

$$-\beta H = \sum_{i=1}^N [AS_{i1}^z S_{i2}^z + (B + \beta E)(S_{i1}^z + S_{i2}^z)] - C. \quad (31)$$

де $P = \overline{S_{i1}^z} = \overline{S_{i2}^z}$, $g = \overline{S_{i1}^z S_{i2}^z}$ – унарний та парний параметри порядку.

Підставляючи (31), (32) у формулу (29) і виконуючи шпурвання за станами окремого кластера, отримуємо вираз для вільної енергії дипольної системи:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(e^{-A} + e^A \operatorname{ch} 2(B + \beta E)) - \frac{1}{\beta} (\ln 8 - C). \quad (33)$$

Мінімізація цього виразу щодо термодинамічних змінних P і g дає систему рівнянь для їх визначення:

$$\begin{cases} P = Z^{-1} e^A \operatorname{sh} 2(B + \beta E) \\ g = -Z^{-1} (e^{-A} - e^A \operatorname{ch} 2(B + \beta E)) \\ Z = e^{-A} + e^A \operatorname{ch} 2(B + \beta E). \end{cases} \quad (34)$$

Система (34) є системою рівнянь стану, оскільки визначає умови існування спонтанно впорядкованої – сегнетоелектричної ($P \neq 0, E = 0$) і неупорядкованої – параелектричної ($P = 0, E = 0$) фаз. Аналіз показує, що стан системи з $P \neq 0, E = 0$ реалізується за достатньо великих значень концентрації ефективних диполів $n \geq 0,5$, тобто перколяційний поріг є порядку величини $n_c = 0,5$. Відповідно до оцінок, отриманих у розділі 2, і значення перколяційного порога доходимо висновку, що в ЛПВМ завжди реалізується параелектрична фаза ($P = 0$).

Статичну діелектричну сприйнятливості розрахуємо згідно з формулою

$$\chi = \frac{d^2}{\varepsilon_0 a^3 k T} \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E=0}, \quad (35)$$

де ε_0 – універсальна електрична стала; a – середня відстань між частинками у твердій фазі ЛПВМ. Використовуючи систему рівнянь (34) і позначення (32), у параелектричній фазі для χ отримуємо такий вираз:

$$\chi = \frac{2d^2}{\varepsilon_0 a^3 k T \left(1 + e^{-2A} - \frac{J}{V} \sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12}) \right)}. \quad (36)$$

V. Результати та обговорення

Наведені нижче числові розрахунки статичної діелектричної сприйнятливості ЛПВМ виконані для значень концентрації ефективних диполів $n = (0,001 - 0,02)$, їх моментів $d = 2,5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м і $d = 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, середньої відстані між частинками $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м та температур $T = (100 - 700)$ К. При цьому значення фур'є-образу диполь-дипольної взаємодії в центрі зони Бріллюена $V_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (V_{ij}^{11} + V_{ij}^{12})$ бралось $3,45 \cdot 10^{-20}$ Дж, а величина короткосяжного міжчастинкового притягання V дорівнювала $1,38 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Як бачимо із графіків (рис. 3, 4) за кімнатних температур ($T = 300$ К) задовільні значення дійсної частини діелектричної проникності $\varepsilon' = 1 + \chi$ для ЛПВМ, а саме $\varepsilon' = (7 - 18)$, отримуються, коли концентрація ефективних диполів знаходиться в межах

$0,005 \leq n \leq 0,01$, а значення дипольних моментів $2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м $\leq d \leq 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Це повністю відповідає величинам, отриманим з експериментальних даних і наведених у розділах 1 і 2. Зрозуміло, що існує певна область змінних n і d , які дають значення ε' із цього ж діапазону. Зважаючи, що середні значення ефективних дипольних моментів та їх концентрація є випадковими величинами, потрібно розглядати границі цієї області такими, що мають оцінковий характер.

Цікаво відзначити слабке відхилення у поведінці статичної діелектричної сприйнятливості $\chi(T)$ за великих значень n (рис. 3) від закону Кюрі-Вейса:

$$\chi(T) = \frac{C_{C-W}}{T}, \quad (37)$$

де C_{C-W} – стала Кюрі-Вейса. Це відхилення спостерігається за проміжних значень температури. За низьких T відбувається стрімке падіння $\chi(T)$, що відповідає відходу від максимуму $\chi(0)$ (теоретично при $T = 0$ К), а за високих температур знову відновлюється залежність за законом Кюрі-Вейса (37). Така проміжна аномалія ε , на нашу думку, проявом впливу кореляційних ефектів на формування статичної діелектричної сприйнятливості. За високих T вказані кореляційні ефекти слабшають і справедливим для поведінки $\chi(T)$ є закон Кюрі-Вейса.

На підставі отриманих тут результатів можна оцінити величину ефективного значення сталої Кюрі-Вейса і дослідити її концентраційну залежність. Відповідна обробка даних $\chi(T)$ і $\chi(n)$ (рис. 3, 4) і формула (37) показують, що для оптимальної концентрації ефективних диполів $n = 0,01$ розкид значень $5000 \text{ К} \leq C_{C-W} \leq 6000 \text{ К}$ становить до 20 % залежно від температури. Це, безумовно, є проявом згаданого відхилення у поведінці $\chi(T)$ від закону Кюрі-Вейса. Із зростанням температури концентраційна залежність $C_{C-W}(n)$ стає слабшою (рис. 5), як і концентраційна залежність $\chi(n)$. Останнє є підтвердженням того факту, що за високих температур міжчастинкові кореляції стають малосуттєвими, а в теоретичному плані цілком виправданим є наближення середнього молекулярного поля. У цьому наближенні температура сегнетоелектричного фазового переходу, яка формально фігурує у виразі для сталої Кюрі-Вейса [8] (у наших позначеннях):

$$C_{C-W} = \frac{d^2 k T_c}{\varepsilon_0 a^3 n V_d}, \quad (38)$$

визначається як $k T_c = n V_d$. Тобто за високих температур стала Кюрі-Вейса є величиною сталою і закон Кюрі-Вейса для опису статичної діелектричної сприйнятливості ЛПВМ є правильним. На закінчення підкреслимо, що отримані нами значення $C_{C-W} \approx (5000 - 6000)$ К, які характерні для систем типу лад-безлад, цілком виправдовують використану нами у цій роботі модель діелектричного середовища ЛПВМ.

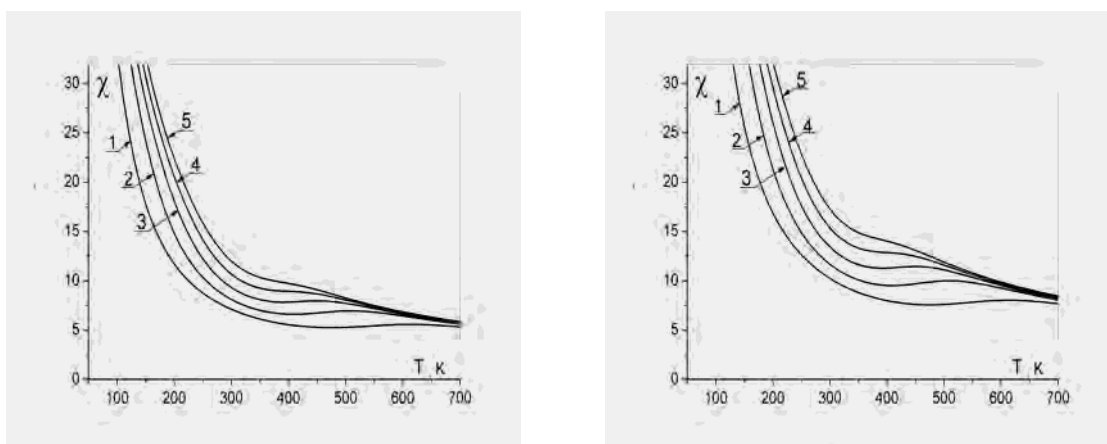


Рис. 3. Залежність статичної діелектричної сприйнятливості від температури для різних значень концентрації індукованих дипольних частинок. Криві: 1 – $n = 0.002$; 2 – $n = 0.004$; 3 – $n = 0.006$; 4 – $n = 0.008$; 5 – $n = 0.01$; а – середнє значення ефективного дипольного моменту $d = 2.5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; б – середнє значення ефективного дипольного моменту $d = 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

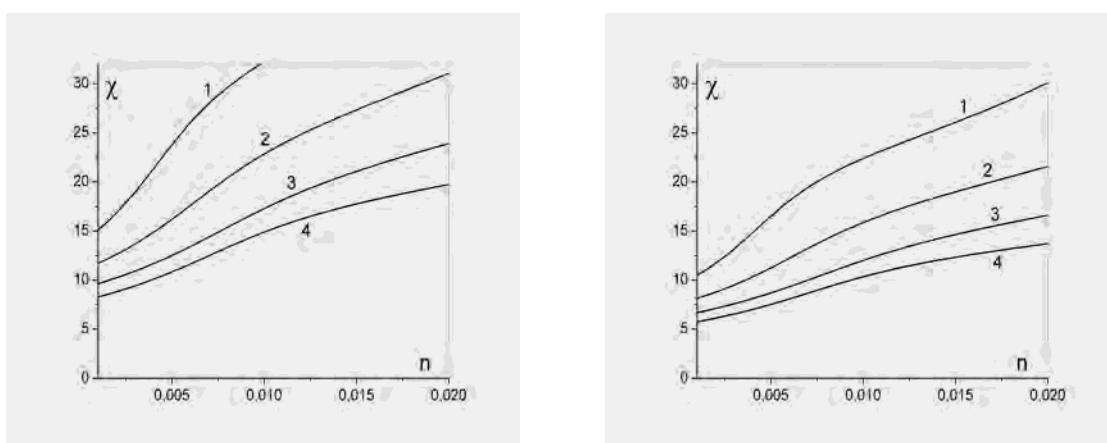


Рис. 4. Залежність статичної діелектричної сприйнятливості від концентрації індукованих дипольних частинок за різних значень температури. Криві: 1 – $T = 200$ K; 2 – $T = 250$ K; 3 – $T = 300$ K; 4 – $T = 350$ K; а – середнє значення ефективного дипольного моменту $d = 2.5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; б – середнє значення ефективного дипольного моменту $d = 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

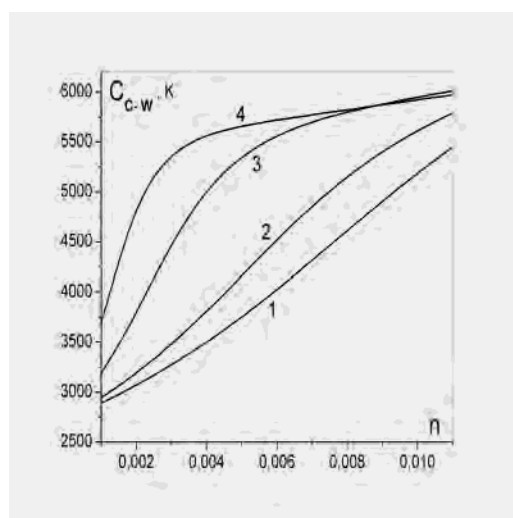


Рис. 5. Концентраційна залежність ефективного значення сталої Кюрі–Вейса pf за різних температур. Криві: 1 – $T = 300$ K; 2 – $T = 400$ K; 3 – $T = 500$ K; 4 – $T = 600$ K; $d = 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

VI. Висновки:

1. Основними факторами, які визначають великі значення статичної діелектричної проникності ЛПВМ (порівняно із її значеннями в неопромінених матеріалах) є поляризаційні ефекти, викликані постійним самопромінням. Найістотніші з них: поляризація мікроскопічних пор та теплова іонна поляризація. Саме вони приводять до існування індукованих електричних дипольних моментів із значними часами релаксації.
2. Застосування методу конфігураційного усереднення вільної енергії системи у разі нерівноважно розподілених домішок дає змогу отримати вираз для статичної діелектричної сприйнятливості ЛПВМ у широкому діапазоні концентрації і температури.
3. Використані літературні дані з реальних значень індукованих електричних дипольних мо-

ментів та їх концентрації разом із виразом для статичної діелектричної сприйнятливості дають розрахункове значення дійсної частини діелектричної проникності, яке добре збігається із спостережуваним у ЛПВМ.

4. В області помірних концентрацій $n \geq 0,005$ і проміжних температур $350 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$ спостерігається помітне відхилення поведінки статичної діелектричної сприйнятливості від закону Кюри-Вейса. Це відхилення можна пояснити впливом міжчастинкових кореляцій, які не враховуються у законі Кюри-Вейса.

Подяки

Автор висловлює свою вдячність В.Б. Солов'яну за значну допомогу у виконанні числових розрахунків. Ця робота була частково підтримана Інститутом проблем безпеки атомної енергетики НАН України, договір 01/2005.

Література

- [1] Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, Вып. 2. – С. 97–142.
- [2] Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта "Укрытие": Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие" 98–12. – Чернобыль, 1998. – 18 с.
- [3] Заклучний звіт про науково-дослідну роботу "Теоретичні обґрунтування та експертна оцінка ефективності використання магнітних та електричних властивостей лавоподібних паливовмісних матеріалів в технологіях сепарації радіоактивних відходів об'єкта "Укриття" // Інститут фізики конденсованих систем НАН України. – Львів, 2002. – 258 с.
- [4] Дембовський С.А., Четчина Е.А. Стеклообразование. – М.: Наука. 1990. – 278 с.
- [5] Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
- [6] Косевич А.М. Поляризация и движение поры в ионном кристалле в электрическом поле // ФТТ. – 1965. – Т.7. – С. 451–458.
- [7] Звіт за роботи, виконані в МНТЦ "Укриття" в 2003 році "Експериментальне визначення морфології та генезису пилових частинок, що генеруються поверхнею опроміненого палива та лавопо-
- дібних паливовмісних матеріалів об'єкта "Укриття" // Проблеми Чорнобиля. – 2004. – Вип. 14. – С. 59–64.
- [8] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
- [9] Edwards S.F., Anderson P.W. Theory of spin glasses // J. Phys. F: Metal. Phys. – 1975, V. 5. – P. 965–975.
- [10] Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. – К.: Наук. думка, 1981. – 268 с.
- [11] Кориневський М.А. Динамічні властивості сегнетоелектричних кластерних систем // УФЖ. – 1996. – Т. 41. – С. 585–595.
- [12] Korynevskii N.A. On the functional representation of partition function for quantum magnetic cluster systems // Condens. Matter Phys. – 2002. – V.5. – P. 391–412.
- [13] Давыдов А.С. Квантовая механика. – М.: Физмат. 1963. – 748 с.
- [14] Кориневский Н.А. О вычислении свободной энергии системы двухчастичных кластеров // ТМФ. – 1983. – Т. 55. – С. 291–304.
- [15] Маделунг Э.М. Математический аппарат физики. – М.: Наука. 1968. – 620 с.
- [16] Bidaux R., Carton J.P., Sarma G. Dilute bond Ising model and percolation // J. Phys. A: Math. Gen. – 1976. – V.9. – P. L87–L91.

ON THE CALCULATION OF STATIC DIELECTRIC SUSCEPTIBILITY FOR LAVA-LIKE FUEL-CONTAINING MATERIALS OF “SHELTER” OBJECT

N.Korynevskii^{a, b}

^a *National University “Lvivska Politechnika”
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

^b *Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii str., 79011, Lviv, Ukraine*

For the description of dielectric properties of lava-like fuel-containing materials in “Shelter” object a new statistical method is proposed. In this approach the materials under investigation are considered as a disordered system with a non-equilibrium type of disorder. The replica method is used for calculation of thermodynamic functions of the system. The expression for static dielectric susceptibility is obtained. It is observed that in a certain temperature region a weak deviation from the Curie-Weiss law for the dielectric susceptibility takes place.

Keywords: lava-like fuel-containing materials, dielectric susceptibility.

PACS: 75.10.Hk; 77.22.Ch; 77.84.F

UDK: 548.537.621