

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-06U

Є.М. Сов'як

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ РАДІОНУКЛІДІВ НА ПОРИСТИХ
ПОВЕРХНЯХ ПВМ та ЛПВМ ОБ'ЄКТУ "УКРИТТЯ"

УДК: 532: 537.226; 541.135

PACS: 05.20.Gg, 61.25.-f, 78.55.Mb

Адсорбція іонів радіонуклідів на пористих поверхнях ПВМ та ЛПВМ об'єкту "Укриття"

Є.М. Сов'як

Анотація. Розглянуто іон-дипольну систему точкових частинок в контактi з пористим середовищем стосовно до опису структурних і адсорбційних властивостей іонів радіонуклідів у воді об'єкту "Укриття". З умови термодинамічної рівноваги отримано залежність густини іонів в порах від їх концентрації в об'ємному розчині. Розраховано ефективні взаємодії іонів з поверхнею поділу середовищ та концентраційні залежності іонної адсорбції. На основі отриманих результатів описано механізм процесу активного вимивання радіонуклідів з пористих матриць ПВМ та ЛПВМ і їх руйнування.

Ionic adsorption of radioactive elements on porous interface of the nuclear magma inside the "Shelter" object

E.M. Sovyak

Abstract. The contact of the ion-dipole system of point-like particles with porous media is considered for the description of the structural and adsorbed properties of radioactive elements inside the "Shelter" object. Due to the thermodynamic equilibrium condition the dependence of the ionic density in pores on its density in the bulk solution is obtained. The effective interaction of ions with interface and the dependence of the ionic adsorption on their concentration are calculated. On the basis of the obtained results the process of the active erosion of the radioactive elements in the porous nuclear magma and its destruction is described.

Подается в Cond. Matt. Phys.

Submitted to Cond. Matt. Phys.

1. Вступ

Останнім часом значна увага приділяється дослідженням рівноважних і нерівноважних властивостей рідин і розчинів у пористих середовищах. Перш за все це пов'язане з чисельними практичними застосуваннями транспорту електролітичних і суспензних розчинів через пористі фільтри. Відомо також [1,2], що паливовмістні матеріали (ПВМ), ядерна маґма та інші лавоподібні паливовмістні матеріали (ЛПВМ) об'єкту "Укриття" є пористими. В [2] досліджувалась доступна пористість і молекулярно-ситові властивості ЛПВМ. Радіоактивність з однієї сторони і мезоскопічність пор з іншої не дозволили авторам провести пряме вимірювання розмірів пор за допомогою мікроскопа або рентгеноструктурний аналіз ЛПВМ. Для виявлення можливого розміру пор і доступної пористості було використано сорбційні властивості води і деяких інших рідин по відношенню до ЛПВМ. Авторами [2] показано, що повна доступна пористість для води не перевищує 10 відсотків, при цьому переважна більшість пор має поперечні розміри співмірні з діаметром молекули води і становить 0.3 – 0.4 нм. Тому при дослідженні процесів вимивання радіонуклідів з ЛПВМ, їх адсорбції, ефектів адгезії, дифузії частинок розчинів радіонуклідів з об'єму на поверхню слід враховувати пористість цих матеріалів.

Детальне розуміння процесів, які відбуваються при проходженні плинку через пористу матрицю є особливо важливим. Мезоскопічна структура пористої матриці та її взаємодія з частинками рідини приводять до суттєвих змін фізичних властивостей як матеріалу самої матриці, так і рідини у порівнянні з їх об'ємними характеристиками. Знання лише звичних структурних, термодинамічних, фізико-хімічних та інших об'ємних даних про електролітичний розчин не дозволяє передбачити його структурні, адсорбційні, адгезійні, дифузійні та інші властивості у пористих середовищах. В цьому аспекті теоретичні, експериментальні і комп'ютерні дослідження поведінки розчинів електролітів (в тому числі і радіонуклідів) у таких системах набирають значної ваги.

У пористих середовищах (ЛПВМ, полімерних мембранах, колоїдних гелях, глинах, пористих склах, різноманітних композиційних матеріалах) окрім складної мезоскопічної структури характерною особливістю є мала (або практично відсутня) за рахунок великої маси рухливість частинок, з яких вони складаються. Таким чином конфігурацію частинок пористого середовища упродовж процесів, які відбуваються у рідині можна вважати незмінною. Це дозволяє роз-

глядати пористу матрицю як систему із замороженою рівноважною конфігурацією частинок. Для теоретичного дослідження структурних і термодинамічних властивостей таких систем останнім часом широко використовується метод реплік [3]. Запропоновані у цьому підході Гівеном і Стелом [4] реплічні рівняння Орнштейна-Церніке дали можливість дослідити вплив замороженості пористої матриці на структуру і термодинаміку плинку у порах.

Коректне і повне врахування всіх ефектів, які мають місце у системі "розчин електроліту – пориста матриця" є складною статистичною задачею. В [5] для дослідження впливу "замороженості" на екранування електростатичних взаємодій у слабоконцентрованих розчинах електролітів було запропоновано модель точкових іонів, частина з яких утворювала пористу матрицю. Подібну точкову іон-дипольну модель для опису пористих середовищ було розглянуто у [6]. Зрозуміло, що такі моделі примітивні, оскільки не враховують розмірів частинок розчину і пористого середовища, розмірів пор, ступеня пористості середовища а також його структури. Однак, як і для звичайного розчину електроліту [7] у випадку пористого середовища вони дозволяють оцінити вплив матриці на далекосяжні міжчастинкові кореляції у системі і виявити відмінності у їх асимптотичній поведінці [5,6].

В [8,9] за допомогою комп'ютерних розрахунків було досліджено моделі "розчин електроліту – пориста матриця", у яких враховано розміри як частинок пористої матриці, так і частинок розчину. Коректне врахування міжчастинкових взаємодій у пористих системах є складною теоретичною задачею, яка до тепер залишається нерозв'язаною. Детальний огляд проблем, які виникають при дослідженні структурних і термодинамічних властивостей рідких систем у пористих середовищах приведено в [10].

При не надто швидких процесах транспорту частинок розчину з об'ємної фази у пори і навпаки окрім приведених зауважень необхідно враховувати просторову неоднорідність системи та ефекти, які виникають на пористій поверхні. Для деяких просторово неоднорідних систем такі теоретичні дослідження було виконано за допомогою комп'ютерних розрахунків [11,12].

Нами в [13,14] розглянуто просторово неоднорідну двофазну точкову іон-дипольну модель системи "розчин електроліту – пориста матриця" з плоскою поверхнею пористого середовища. Розв'язок запропонованих у [3] реплічних рівнянь Орнштейна-Церніке дозволив отримати вирази для екранованих потенціалів, які знаходяться у різних фазах. Характерною є їх відмінність від екранованих потен-

ціалів двофазної просторово неоднорідної системи розчину електроліту [15-17]. Ця відмінність пов'язана з частковою замороженністю пористої підсистеми. Такий підхід дає можливість врахувати вплив пористості на ефекти екранування електростатичних взаємодій у розчині електроліту, який знаходиться поблизу пористої поверхні або всередині пор.

У даній праці досліджено вклад від електростатичних взаємодій частинок пористого середовища з частинками розчину на екрановану взаємодію іонів розчину електроліту з поверхнею з врахуванням умови термодинамічної рівноваги рідинних підсистем, а також виконано розрахунки іонної адсорбції в пористому середовищі і непористій області. На основі запропонованої моделі здійснено опис структурних і адсорбційних властивостей водних розчинів іонів радіонуклідів (зокрема, Cs^+ , Sr^{+2} , UO_2^{+2} , PuO_2^{+2}) об'єкту "Укриття" з пористими поверхнями ПВМ та ЛПВМ.

2. Адсорбція в пористих системах

Подібно, як в [13,14] розглядатимемо двофазну систему розчину електроліту в пористому середовищі з різкою плоскою межею поділу фаз. Для зручності виберемо декартову систему координат так, щоб межа поділу співпадала з площиною XOY. Всі величини, пов'язані з частинками верхнього напівпростору ($z > 0$), помітимо нижнім індексом "+", а для нижнього напівпростору ($z < 0$) нижнім індексом "-". Величини пов'язані з пористими матрицями помітимо верхнім індексом m , а з розчином – f . Розчини електроліту, які знаходяться у верхньому і нижньому напівпросторах, розглядатимемо як суміш точкових іонів і диполів. Подібним чином змодельємо пористі матриці верхнього та нижнього напівпросторів.

Для розрахунку іонної адсорбції у випадку слабоконцентрованих розчинів електролітів достатньо знати одночастинкові функції розподілу іонів. Ці функції при малих іонних концентраціях безпосередньо пов'язані з одночастинковими екранованими потенціалами. Вирази для останніх як розв'язки системи реплічних інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке отримано в працях [13,14].

При врахуванні впливу електростатичних взаємодій на адсорбцію іонів на поверхні пористого середовища скористаємося означенням коефіцієнта адсорбції як надлишкової кількості частинок певного сорту на одиницю площі поверхні поділу фаз

$$\gamma_a^f = \frac{1}{S} \int_{V'} d\vec{R}_a d\Omega_a \{ \rho_a^f(\vec{R}_a, \Omega_a) - \rho_a^{(bulk)f} \}, \quad (1)$$

де: γ_a^f – коефіцієнт адсорбції частинок сорту a рідинної підсистеми, S – площа поверхні контакту середовищ, V' – об'єм системи поза поверхнею поділу фаз, $\rho_a^f(\vec{R}_a, \Omega_a)$ – густина частинок сорту a в точці \vec{R}_a при орієнтації частинок в просторі, яка задається набором сферичних кутів $\Omega_a = (\theta_a, \varphi_a)$, а $\rho_a^{(bulk)f}$ – середня об'ємна густина частинок сорту a .

Відмітимо, що вираз для коефіцієнта адсорбції, розрахований в методі реплік, повністю співпадає з класичними результатами. У випадку слабоконцентрованих розчинів електролітів одночастинкова функція розподілу іонів у просторово неоднорідному випадку може бути записана у вигляді [7,17]:

$$\rho_a^f(z) - \rho_a^{(bulk)f} = \rho_a^{(bulk)f} F_a^{(sh)f}(z) eZ_a^f w_a^f(z), \quad (2)$$

де: $F_a^{(sh)f}(z)$ – профіль густини частинок без врахування електростатичних взаємодій; $w_a^f(z)$ – потенціал екранованої електростатичної взаємодії частинки сорту a з поверхнею на віддалі z від межі поділу двох середовищ, вимірюваний в одиницях T ; eZ_a^f – електростатичний заряд іона сорту a , e – абсолютне значення заряду електрона, Z_a^f – валентність іона.

Для слабоконцентрованих розчинів електролітів адсорбцію розчиненої речовини на поверхні пористого середовища можна записати наступним чином:

$$\gamma_a^f = \rho_a^{(bulk)f} \int_0^\infty dz F_a^{(sh)f}(z) eZ_a^f w_a^f(z). \quad (3)$$

Дослідження вкладу електростатичних взаємодій в адсорбцію за допомогою (3) справедливе лише при малих іонних концентраціях, коли взаємодія між короткосяжними і далекосяжними складовими міжчастинковою взаємодією є малим. Однак, не дивлячись на свою простоту, таке наближення дозволяє дослідити вплив малих іонних концентрацій на адсорбційні властивості розчину і передбачити ефекти зумовлені електростатичною взаємодією.

В розглянутій моделі частинки рідинних середовищ перебувають в термодинамічній рівновазі. Вільний обмін між частинками різних фаз рідинної підсистеми вимагає безпосереднього врахування рівності їх хімічних потенціалів.

$$\mu_+^f = \mu_-^f = \mu^f. \quad (4)$$

Для частинок пористого середовища за рахунок його нерівноважності ця умова не виконується.

Хімічні потенціали рідинних підсистем розраховуються з термодинамічного означення хімічного потенціалу, яке у випадку реплічного підходу можна записати у вигляді

$$\mu^f = \frac{1}{V} \left\langle \left(\frac{\partial A^f}{\partial \rho^f} \right)_{T,V} \right\rangle_{rep} = \frac{1}{V} \left\langle \left(\frac{\partial \langle A^f \rangle_{rep}}{\partial \rho^f} \right)_{T,V} \right\rangle, \quad (5)$$

де: A^f – вільна енергія системи частинок рідинного середовища у полі частинок пористої матриці, а $\langle \dots \rangle_{rep}$ – позначає реплічне усереднення, ρ^f – густина частинок рідинного середовища.

Таким чином для розрахунку хімічних потенціалів необхідно знати вираз для вільної енергії просторово неоднорідної системи "розчин електроліту – пористе середовище", знайдений в реплічному підході.

Відсутність у запропонованій моделі зовнішнього поля дозволяє при врахуванні умови термодинамічної рівноваги при рівності температур у верхній та нижній фазах рідинних підсистем обмежитися лише рівністю хімічних потенціалів або тисків, оскільки в цьому випадку обидві рівності еквівалентні [18]. Надалі для термодинамічної рівноважності рідинних фаз використовуватимемо рівності температур і хімічних потенціалів.

3. Наближення хаотичних фаз для вільної енергії у реплічному методі

Вільна енергія A системи взаємодіючих частинок у реплічному методі визначається за співвідношенням

$$-\frac{1}{T} A = -\frac{1}{T} \langle A^f \rangle_{rep} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{Z_m} \frac{d}{ds} \int (d\Gamma)_m \int (d\Gamma)_f^s \times \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[H_{mm} + \sum_{r=1}^s (H_{ff}^r + H_{fm}^r) \right] \right\}, \quad (6)$$

в якому: T – абсолютна температура вимірювана в енергетичних одиницях, Z_m – статистична сума частинок пористого середовища, $(d\Gamma)_m$, $(d\Gamma)_f^s$ – елементи фазового простору частинок пористої матриці і s копій розчину електроліту; H_{mm} , H_{ff}^r , H_{fm}^r – гамільтоніани пористої підсистеми, r – тої репліки розчину електроліту та взаємодії частинок r – тої репліки розчину електроліту з частинками пористого середовища відповідно.

Формально розрахунок реплічного усереднення в (6) зводиться до розрахунку конфігураційного інтеграла системи $(s+1)$ -го сорту частинок.

$$Z_{rep} = \int (d\Gamma)_m \int (d\Gamma)_f^s \times \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[H_{mm} + \sum_{r=1}^s (H_{ff}^r + H_{fm}^r) \right] \right\} = \exp \left\{ \frac{-A_m^{(id)} - A_f^{(id)}}{T} \right\} \int (d\vec{R} d\Omega)^{s+1} \exp \left\{ -\frac{1}{T} \sum_{r_1, r_2}^{s+1} U_{r_1, r_2} \right\}, \quad (7)$$

де: $\int (d\vec{R} d\Omega)^{s+1}$ – позначає інтегрування по трансляційних та орієнтаційних степенях вільності частинок рідинного і пористого середовищ для всіх реплік, $A_m^{(id)}$, $A_f^{(id)}$ – вільні енергії невзаємодіючих частинок відповідно рідинного та пористого середовищ, а U_{r_1, r_2} – повну потенціальну енергію взаємодії між частинками.

Оскільки частинки різних реплік не взаємодіють між собою, для U_{r_1, r_2} маємо наступний вираз

$$U_{r_1, r_2} = U_{ff} (1 - \delta_{r_1, s+1}) \delta_{r_1, r_2} + U_{fm} (1 - \delta_{r_1, s+1}) \delta_{r_2, s+1} + U_{mm} \delta_{r_1, s+1} \delta_{r_2, s+1}, \quad (8)$$

в якому: $\delta_{m, n}$ – символи Кронекера, а U_{ff} , U_{fm} , U_{mm} – потенціальні енергії взаємодії між частинками розчину електроліту, електроліту і пористого середовища та між частинками пор відповідно.

Повну потенціальну енергію системи можна представити у вигляді:

$$U_{r_1, r_2} = U_{r_1, r_2}^{(sh)} + U_{r_1, r_2}^{(el)} = \frac{1}{2} \sum_{a, b} \sum_{i \neq j} \{ \varphi_{ab}^{r_1, r_2} (R_{ij}) + \Phi_{ab}^{r_1, r_2} (R_{ij}) \}. \quad (9)$$

В (8,9) і далі реплічні сорти r позначають r – ту репліку рідинної підсистеми, коли $1 \leq r \leq s$ і пористе середовище, коли $r = s+1$. Доданки $U_{r_1, r_2}^{(sh)}$, $U_{r_1, r_2}^{(el)}$ – близькосяжні та далекосяжні складові повного потенціала взаємодії між частинками системи

$$U_{r_1, r_2}^{(sh)} = \frac{1}{2} \sum_{a, b} \sum_{i \neq j} \varphi_{ab}^{r_1, r_2} (R_{ij}), \quad (10)$$

$$U_{r_1, r_2}^{(el)} = \frac{1}{2} \sum_{a, b} \sum_{i \neq j} \Phi_{ab}^{r_1, r_2} (R_{ij}), \quad (11)$$

а $\varphi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij})$, $\Phi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij})$ – відповідно близькосяжні та далекосяжні складові потенціалів попарної взаємодії між i - тою частинкою сорту a з реплічного сорту r_1 та j - тою частинкою сорту b з реплічного сорту r_2 на віддалі R_{ij} одна від одної, де $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$, \vec{R}_i та \vec{R}_j – радіус-вектори координат i - тої та j - тої частинок в просторі. Відмітимо, що обидві складові потенціалів попарної взаємодії задовільняють рівність аналогічну (8).

Надалі вважатимемо, що далекосяжні частини потенціалів зумовлені електростатичними взаємодіями

$$\Phi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij}) = \hat{Q}_a^{r_1}(\vec{\nabla}_i; \Omega_i) \hat{Q}_b^{r_2}(-\vec{\nabla}_j; \Omega_j) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}, \quad (12)$$

де:

$$\hat{Q}_a^{r_1}(\vec{\nabla}_i; \Omega_i) = eZ_a^{r_1} + \vec{m}_a^{r_1}(\Omega_i) \vec{\nabla}_i. \quad (13)$$

В операторі узагальненого заряду $\hat{Q}_a^{r_1}(\vec{\nabla}_i; \Omega_i)$ вибраному в наближенні іон - дипольних взаємодій $\vec{m}_a^{r_1}(\Omega_i)$ позначає дипольний момент i - тої частинки сорту a реплічного сорту r_1 , $\vec{\nabla}_i$ – градієнт по координатах i - тої частинки, ϵ_0 – діелектрична проникливість вакууму.

Оскільки для далекосяжної частини парного потенціалу існує фур'є - перетворення, $U^{(el)}$ можна записати у наступному вигляді:

$$U^{(el)} = \frac{1}{2} \sum_{r_1 r_2} \sum_{a, b} \sum_{i \neq j} \Phi_{ab}^{r_1 r_2}(R_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{\vec{k}} \alpha_{r_1, r_2}(\vec{k}) \times \left\{ \hat{\rho}_{\vec{k}}^{r_1} \hat{\rho}_{-\vec{k}}^{r_1} - \delta_{r_1, r_2} \sum_{a, i} \tilde{Q}_a^{r_1}(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^{r_1}(-\vec{k}; \Omega_i) \right\}, \quad (14)$$

у якому:

$$\alpha_{r_1, r_2}(\vec{k}) = \tilde{\Phi}(\vec{k}) \left[(1 - \delta_{r_1, s+1}) \delta_{r_1, r_2} + (1 - \delta_{r_1, s+1}) \delta_{r_2, s+1} + \delta_{r_1, s+1} \delta_{r_2, s+1} \right], \quad (15)$$

а також:

$$\tilde{\Phi}(\vec{k}) = -\frac{1}{\epsilon_0 T V k^2} \quad (16)$$

– фур'є - образ потенціалу кулонівської взаємодії,

$$\hat{\rho}_{\vec{k}}^r = \sum_a \sum_i \tilde{Q}_a^{\alpha, r}(\vec{k}; \Omega_i) e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \quad (17)$$

– оператор густини електростатичного заряду частинок сорту r ,

$$\tilde{Q}_a^{r_1}(\vec{k}; \Omega_i) = eZ_a^{r_1} + \vec{m}_a^{r_1}(\Omega_i) \vec{k} \quad (18)$$

– фур'є - образ оператора узагальненого електростатичного заряду в наближенні іон - дипольних взаємодій, $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ – вектор фур'є - перетворення.

Використовуючи (14) та властивості δ - функцій Дірака, для реплічної статистичної суми (7) в рамках методу колективних змінних отримаємо наступний вираз:

$$Z_{rep} = \exp \left\{ -\frac{1}{T} (sA_f^{(id)} - A_m^{(id)}) \right\} \times \int (d\vec{R} d\Omega)^{s+1} (d\omega_{\vec{k}})^{s+1} (d\rho_{\vec{k}})^{s+1} \exp \left\{ -\frac{1}{T} U_{r_1, r_2}^{(sh)} \right\} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{\vec{k}} \alpha_{r_1, r_2}(\vec{k}) \left(\hat{\rho}_{\vec{k}}^{r_1} \hat{\rho}_{-\vec{k}}^{r_2} - \delta_{r_1, r_2} \sum_{a, i} \tilde{Q}_a^{r_1}(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^{r_1}(-\vec{k}; \Omega_i) \right) - i\pi \sum_{r, \vec{k}} \omega_{\vec{k}}^r \left(\rho_{\vec{k}}^r - \hat{\rho}_{\vec{k}}^r \right) \right\}, \quad (19)$$

в якому: $\rho_{\vec{k}}^r$ – колективні та $\omega_{\vec{k}}^r$ – фур'є-транспоновані їм змінні.

Результат інтегрування по індивідуальних координатах частинок рідинного середовища представимо у вигляді кумулянтного розкладу [7], в якому обмежемося другим кумулянтном, що відповідає розрахунку вільної енергії з точністю до наближення хаотичних фаз,

$$Z_{rep} = \exp \left\{ -\frac{1}{T} (sA_f^{(id)} - A_m^{(id)} + A^{(sh)}(s)) \right\} \times \int (d\omega)^{s+1} (d\rho)^{s+1} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{\vec{k}} \alpha_{r_1, r_2}(\vec{k}) \times \left(\rho_{\vec{k}}^{r_1} \rho_{-\vec{k}}^{r_2} - \delta_{r_1, r_2} \sum_{a, i} \hat{Q}_a^{r_1}(\vec{k}; \Omega_i) \hat{Q}_a^{r_1}(-\vec{k}; \Omega_i) \right) - i\pi \sum_r \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}^r \rho_{\vec{k}}^r - \frac{1}{2} \pi^2 \sum_{r_1, r_2} \sum_{\vec{k}} M_2^{r_1, r_2}(\vec{k}) \omega_{\vec{k}}^{r_1} \omega_{-\vec{k}}^{r_2} \right\}. \quad (20)$$

Кумулянт $M_2^{r_1, r_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ визначається за співвідношенням

$$M_2^{r_1, r_2}(\vec{k}) = \langle \hat{\rho}_{\vec{k}}^{r_1} \hat{\rho}_{-\vec{k}}^{r_2} \rangle^{(sh)} - \langle \hat{\rho}_{\vec{k}}^{r_1} \rangle^{(sh)} \langle \hat{\rho}_{-\vec{k}}^{r_2} \rangle^{(sh)}, \quad (21)$$

у якому $\langle \dots \rangle^{(sh)}$ – позначає усереднення за системою з коротко-сяжними взаємодіями.

В результаті після розрахунку гаусових інтегралів за змінними $\rho_{\vec{k}}^r$ та $\omega_{\vec{k}}^r$ для статистичної суми з точністю до наближення хаотичних фаз отримуємо вираз

$$\begin{aligned} Z_{rep} = & \exp \left\{ -\frac{1}{T} (s A_f^{(id)} + A_m^{(id)} + A^{(sh)}(s)) - \right. \\ & -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left[s \alpha_{f,f}(k) \left[\sum_{a,i} \tilde{Q}_a^f(\vec{k}; \Omega_i) \right] \left[\sum_{a,i} \tilde{Q}_a^f(-\vec{k}; \Omega_i) \right] + \right. \\ & + \alpha_{m,m}(k) \left[\sum_{a,i} \tilde{Q}_a^m(\vec{k}; \Omega_i) \right] \left[\sum_{a,i} \tilde{Q}_a^m(-\vec{k}; \Omega_i) \right] \left. \right] - \\ & -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \log \det \|\alpha_{r_1, r_2}(k)\| + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \log \det \|\tilde{G}_{r_1, r_2}(k)\|. \end{aligned} \quad (22)$$

Фур'є-образ екранованого потенціалу $\tilde{G}_{r_1, r_2}(k)$ задовільняє наступному матричному рівнянню:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{r_1, r_2}(k) = & \alpha_{r_1, r_2}(k) + \\ & + \sum_{r, r'} \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r'}(\vec{k}) \tilde{G}_{r', r_2}(k). \end{aligned} \quad (23)$$

Об'єднуючи останні два доданки в (22), отримуємо:

$$\begin{aligned} \log \det \|\alpha_{r_1, r_2}(k)\| + \log \det \|\tilde{G}_{r_1, r_2}(k)\| = \\ = \log \det \|\delta_{r_1, r_2} + \sum_r \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r_2}(\vec{k})\|. \end{aligned} \quad (24)$$

Знайдемо тепер $\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} Z_{rep}$. Розглянемо окремо кожен доданок з рівності (22).

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} A^{(sh)}(s) = A^{(sh)} \quad (25)$$

– вільна енергія системи з врахування тільки близькосаяжних між-частинкових взаємодій $\varphi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij})$, яка вважається відомою.

$$\begin{aligned} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \left\{ \sum_{\vec{k}} \tilde{\Phi}(k) \left[s \sum_{a,i} \tilde{Q}_a^f(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\vec{k}; \Omega_i) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{a,i} \tilde{Q}_a^m(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^m(-\vec{k}; \Omega_i) \right] \right\} = \end{aligned}$$

$$= \sum_{\vec{k}} \sum_{a,i} \tilde{\Phi}(k) \tilde{Q}_a^f(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\vec{k}; \Omega_i) \quad (26)$$

– високотемпературний внесок у вільну енергію від електростатичних далекосяжних взаємодій. Відмітимо, що матриця $\|\delta_{r_1, r_2} + \sum_r \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r_2}(\vec{k})\|$ має вигляд

$$\begin{aligned} \|\delta_{r_1, r_2} + \sum_r \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r_2}(\vec{k})\| = \\ = \begin{pmatrix} 1 + \sum_r \alpha_{f,r}(k) M_2^{r, f}(\vec{k}), & \dots, & \sum_r \alpha_{f,r}(k) M_2^{r, m}(\vec{k}) \\ \sum_r \alpha_{f',r}(k) M_2^{r, f}(\vec{k}), & \dots, & \sum_r \alpha_{f',r}(k) M_2^{r, m}(\vec{k}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \sum_r \alpha_{f',r}(k) M_2^{r, f}(\vec{k}), & \dots, & \sum_r \alpha_{f',r}(k) M_2^{r, m}(\vec{k}) \\ \sum_r \alpha_{m,r}(k) M_2^{r, f}(\vec{k}), & \dots, & 1 + \sum_r \alpha_{m,r}(k) M_2^{r, m}(\vec{k}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (27)$$

Віднімаючи s – тий стовпець матриці (27) від всіх інших стовпців отримуємо матрицю, в якій $s + 1$ – тий рядок складається з нулів окрім s – того та $s + 1$ – го елемента. Тоді для детермінанта матриці (27) знаходимо [19]

$$\begin{aligned} \det \|\delta_{r_1, r_2} + \sum_r \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r_2}(\vec{k})\| = \\ = \left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k}) \right]^{s-1} \left\{ \left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\vec{k}) \right] \times \right. \\ \times \left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k}) + (s-1) \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff'}(\vec{k}) \right] + \\ \left. + s \left[\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\vec{k}) \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Врахувавши відсутність взаємодій між різними репліками

$$\begin{aligned} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \log \det \|\delta_{r_1, r_2} + \sum_r \alpha_{r_1, r}(k) M_2^{r, r_2}(\vec{k})\| = \\ = \log \left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k}) \right] + \\ + \frac{\left[\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\vec{k}) \right]^2}{\left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k}) \right] \left[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\vec{k}) \right]}, \end{aligned} \quad (29)$$

для вільної енергії системи, з врахуванням (22) – (29), в наближенні хаотичних фаз отримуємо наступний вираз:

$$\begin{aligned}
A &= A_{ff}^{(id)} + A^{(sh)} + \\
&+ \frac{1}{2} T \sum_{a, \vec{k}} \rho_a^f \tilde{\Phi}(k) \langle \tilde{Q}_a^f(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\vec{k}; \Omega_i) \rangle_{\Omega} + \\
&+ \frac{1}{2} T \sum_{\vec{k}} \log \frac{1}{1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k})} - \\
&- \frac{1}{2} T \sum_{\vec{k}} \frac{[\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\vec{k})]^2}{[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k})][1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\vec{k})]}. \quad (30)
\end{aligned}$$

Звідси в цьому ж наближенні шляхом диференціювання вільної енергії A по густині частинок рідинного середовища ρ^f з рівності (5) для вкладу у хімічний потенціал від електростатичних взаємодій матимемо:

$$\begin{aligned}
\mu^f - \mu^{(id)f} - \mu^{(sh)f} &= \\
&= \frac{1}{2} T \sum_{a, \vec{k}} \rho_a^f \tilde{\Phi}(k) \langle \tilde{Q}_a^f(\vec{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\vec{k}; \Omega_i) \rangle_{\Omega} - \\
&- \frac{1}{2} T \sum_{\vec{k}} \frac{1}{1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k})} \frac{d}{d\rho^f} M_2^{ff}(\vec{k}) - \\
&+ \frac{1}{2} T \sum_{\vec{k}} \frac{\tilde{\Phi}(k) [\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\vec{k})]^2}{[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k})]^2 [1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\vec{k})]} \times \\
&\quad \times \frac{d}{d\rho^f} M_2^{ff}(\vec{k}) - \\
&- \frac{1}{2} T \sum_{\vec{k}} \frac{2 [\tilde{\Phi}(k)]^2 M_2^{mf}(\vec{k})}{[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\vec{k})][1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\vec{k})]} \times \\
&\quad \times \frac{d}{d\rho^f} M_2^{fm}(\vec{k}) \quad (31)
\end{aligned}$$

Остання рівність у випадку точкових частинок запишеться у вигляді:

$$\begin{aligned}
\mu^{(ex)} = \mu - \mu^{(id)} &= \frac{1}{2} \rho^f \sum_b c_a^f c_b^f \int d\vec{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \times \\
&\times \Phi_{ab}^{ff}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \hat{Q}_a^f(\vec{\nabla}_1; \Omega_1) \hat{Q}_b^f(-\vec{\nabla}_2; \Omega_2) G_{ab}^{ff}(R_{12}) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+ \frac{1}{2} \rho^m \sum_b c_a^f c_b^m \int d\vec{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \times \\
&\times \Phi_{ab}^{fm}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \hat{Q}_a^f(\vec{\nabla}_1; \Omega_1) \hat{Q}_b^m(-\vec{\nabla}_2; \Omega_2) G_{ab}^{fm}(R_{12}), \quad (32)
\end{aligned}$$

де: $c_a^{f(m)} = \rho_a^{f(m)} / \rho^{f(m)}$ – концентрації частинок сорту a відповідно рідинної та пористої підсистем. Ідеальна частина хімічного потенціалу рідинної підсистеми знайдена у реплічному методі повинна бути еквівалентною хімічному потенціалу ідеального газу з густиною частинок $\bar{\rho}_a^f = N_a^f / V_p$ (V_p – сумарний об'єм пор), що відповідає реальній густині частинок рідинного середовища у порах

$$\mu^{(id)f} = T \sum_a \log \left\{ \bar{\rho}_a^f \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_a^f T} \right)^3} \right\}, \quad (33)$$

де: \hbar – стала Планка, m_a^f – маса частинки сорту a рідинного середовища.

Відмітимо, що подібні вирази були отримані раніше в [20], а в [19] знайдено вираз для вільної енергії системи в оптимізованому наближенні хаотичних фаз. Отримані вище результати є узагальненням відомих виразів для вільної енергії та хімічного потенціалу розчинів електролітів [7,21] на випадок реплічного підходу. Вони дозволяють розрахувати аналітичні вирази для хімічних потенціалів систем точкових частинок у пористих середовищах.

4. Умова термодинамічної рівноваги для системи точкових іонів

Як було зауважено раніше для двофазної системи частинок з плоскою поверхнею поділу фаз за умови термодинамічної рівноваги при відсутності зовнішнього поля необхідно є рівність температур і хімічних потенціалів частинок в обох фазах. Надалі розглядатимемо систему, у якій у верхній фазі немає пористого середовища, а розчин електроліту представляє собою електронейтальну суміш точкових іонів та диполів. Нижня фаза моделюється аналогічним розчином електроліту з іншою густиною частинок, який знаходиться у пористому середовищі. Останнє являє собою іон-дипольну суміш з відповідною густиною частинок. Для потенціалів міжчастинкової взаємодії згідно (12), (13) маємо:

$$\Phi_{ab}^{ff(m)}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 T} \hat{Q}_a^f(\vec{\nabla}_1; \Omega_1) \hat{Q}_b^{f(m)}(-\vec{\nabla}_2; \Omega_2) \frac{1}{R_{12}}. \quad (34)$$

Вільну енергію двофазної просторово неоднорідної системи можна представити у наступному вигляді:

$$A = A_+^{(bulk)} + A_-^{(bulk)} + A_s, \quad (35)$$

в якому $A_+^{(bulk)}$, $A_-^{(bulk)}$ – об'ємні частини вільної енергії відповідно верхньої та нижньої фаз, а A_s – поверхнева енергія. Впливом останньої на об'ємні властивості можна знехтувати, оскільки вона пропорційна до кількості частинок поблизу поверхні $N_s \ll N$.

Хімічний потенціал кожної з підсистем запишемо у вигляді суми хімічних потенціалів розчиненої речовини (іонна підсистема) $\mu_{\pm,i}$ та розчинника (дипольна підсистема) $\mu_{\pm,d}$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm,i} + \mu_{\pm,d}. \quad (36)$$

В кожній із цих складових хімічного потенціалу можна виділити вклади від міжчастинкових взаємодій

$$\mu_{\pm,i} = \mu_{\pm,ii}^{(id)} + \mu_{\pm,ii}^{(ex)} + \mu_{\pm,ii}^{(ex)}. \quad (37)$$

$$\mu_{\pm,d} = \mu_{\pm,dd}^{(id)} + \mu_{\pm,dd}^{(ex)} + \mu_{\pm,di}^{(ex)}. \quad (38)$$

де: $\mu_{\pm,ii}^{(ex)}$, $\mu_{\pm,ii}^{(ex)}$ – відповідно вклади від іон-іонних та іон-дипольних міжчастинкових взаємодій у іонну складову хімічного потенціалу системи, а $\mu_{\pm,dd}^{(ex)}$, $\mu_{\pm,di}^{(ex)}$ – відповідно вклади від диполь-дипольних та диполь-іонних міжчастинкових взаємодій у дипольну складову хімічного потенціалу.

Тоді, враховуючи (32), (34) та вирази (71) – (76) з Додатку А, для вкладів від міжіонних взаємодій у хімічні потенціали верхньої та нижньої фаз системи відповідно отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{+,ii}^{(ex)} &= \rho_+^f \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,i,a}^f c_{+,i,b}^f \times \\ &\times \int d\vec{R}_{12} G_{++}^{(bulk)ff}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} + \\ &+ \frac{1}{2} \rho_+^m \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{m2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,i,a}^f c_{+,i,b}^m \times \\ &\times \int d\vec{R}_{12} G_{++}^{(bulk)fm}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_+^f} \varepsilon_+^f (\kappa_+^f)^3, \quad (39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{-,ii}^{(ex)} &= \frac{1}{2} \rho_-^f \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{m2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,i,a}^f c_{-,i,b}^f \times \\ &\times \int d\vec{R}_{12} G_{--}^{(bulk)ff}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} + \\ &+ \frac{1}{2} \rho_-^m \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{m2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,i,a}^f c_{-,i,b}^m \times \\ &\times \int d\vec{R}_{12} G_{--}^{(bulk)fm}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_-^f} \varepsilon_-^f (\kappa_-^f)^3 - \\ &- \frac{1}{16\pi} \frac{1}{\rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \frac{(\kappa_-^f + 2 \kappa_-^m) \left[(\varepsilon_-^m - 1) (\kappa_-^f)^2 - (\kappa_-^m)^2 \right]}{\varepsilon_-^m (\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2}, \quad (40) \end{aligned}$$

де:

$$\kappa_{\pm}^{f(m)} = \sqrt{\rho_{\pm,i}^{f(m)}} \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon^{f(m)} T} \sum_a \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} \left(Z_a^{f(m)} \right)^2} \quad (41)$$

– обернені радіуси іонного екранування,

$$\varepsilon_{\pm}^{f(m)} = 1 + \frac{1}{3} \frac{1}{\varepsilon_0 T} \rho_{\pm,d}^{f(m)} (m_{\pm}^{f(m)})^2 \quad (42)$$

– діелектричні сталі.

$$\rho_{\pm}^{f(m)} = \rho_{\pm,d}^{f(m)} + \rho_{\pm,i}^{f(m)}, \quad (43)$$

$$\rho_{\pm,d}^{f(m)} = \sum_a \rho_{\pm,a,d}^{f(m)}, \quad \rho_{\pm,i}^{f(m)} = \sum_a \rho_{\pm,a,i}^{f(m)}, \quad (44)$$

$$\chi_{\pm,a,d}^{f(m)} = \frac{\rho_{\pm,a,d}^{f(m)}}{\rho_{\pm,d}^{f(m)}}, \quad \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} = \frac{\rho_{\pm,a,i}^{f(m)}}{\rho_{\pm,i}^{f(m)}}. \quad (45)$$

де: $\rho_{\pm}^{f(m)}$ – сумарні густини частинок у відповідних фазах і середовищах, $\rho_{\pm,i}^{f(m)}$, $\rho_{\pm,d}^{f(m)}$, $\rho_{\pm,a,d}^{f(m)}$, $\rho_{\pm,a,i}^{f(m)}$ – сумарні та парціальні густини диполів та іонів сорту a відповідно, $\chi_{\pm,a,d}^{f(m)}$, $\chi_{\pm,a,i}^{f(m)}$ – відносний склад дипольних сортів у розчиннику та іонних сортів у розчиненій речовині.

Відмітимо, що при врахуванні міжчастинкових взаємодій, на протилежність до невзаємодіючої системи, густина частинок у реплічному

підході визначається, як відношення кількості частинок $N_{\pm,a,d(i)}^{f(m)}$ у даній фазі до об'єму V_{\pm} , який вона займає:

$$\rho_{\pm,a,i}^{f(m)} = \frac{N_{\pm,a,i}^{f(m)}}{V_{\pm}}, \quad \rho_{\pm,d}^{f(m)} = \frac{N_{\pm,d}^{f(m)}}{V_{\pm}}. \quad (46)$$

Таким чином кількість частинок рідинного середовища, які знаходяться у порах матриці розподіляється по всьому зайнятому нею об'єму. Реальна густина частинок у порах досліджуваної системи визначається за співвідношенням

$$\rho_{+,a,i}^{f(m)} = \rho_{+,a,i}^{f(m)}, \quad \rho_{+,a,d}^{f(m)} = \rho_{+,a,d}^{f(m)}, \quad (47)$$

$$\bar{\rho}_{-,a,i}^{f(m)} = \frac{1}{\xi_-} \rho_{-,a,i}^{f(m)}, \quad \bar{\rho}_{-,a,d}^{f(m)} = \frac{1}{\xi_-} \rho_{-,a,d}^{f(m)}, \quad \xi_- = \frac{V_{-,p}}{V_-}, \quad (48)$$

де: $V_{-,p}$ – сумарний об'єм пор у нижній фазі системи.

У випадку системи точкових частинок з далекосяжними складовими міжчастинковими потенціалами при розрахунку вкладів у хімічні потенціали іон-дипольних та диполь-дипольних взаємодій виникають розбіжності на малих віддальях між частинками. Для їх усунення введемо ефективні радіуси дипольних молекул води r_w та пористого середовища r_m . Тоді для вкладу іон-дипольних взаємодій у іонну частину хімічного потенціалу з точністю до доданків пропорційних $(\kappa_{\pm}^{f(m)})^3$, що відповідає порядку вкладу по густині у хімічний потенціал іон-іонних взаємодій, отримаємо наступний вираз:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{+,id}^{(ex)} &= \frac{1}{T} \mu_{+,di}^{(ex)} = \frac{1}{2} \rho_+^f \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,a}^f c_{+,b}^f \times \\ &\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_b \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_b^f \vec{R}_{12}) (\vec{m}_b^f \vec{\nabla}_{12}) G_{++}^{(bulk)ff}(R_{12}) + \\ &+ \frac{1}{2} \rho_+^m \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,a}^f c_{+,b}^m \times \\ &\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_b \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_b^m \vec{R}_{12}) (\vec{m}_b^m \vec{\nabla}_{12}) G_{++}^{(bulk)fm}(R_{12}) = \\ &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_+^f - 1) \sum_a e^2 Z_a^{f2} c_{+,a}^f G_{++}^{(bulk)ff}(r_w) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{2} (\varepsilon_+^m - 1) \sum_a e^2 Z_a^{f2} c_{+,a}^f G_{++}^{(bulk)fm}(r_w) = \\ &= -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_+^f} (\varepsilon_+^f - 1) (\kappa_+^f)^2 \frac{1 - \kappa_+^f r_w}{r_w}, \quad (49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{-,id}^{(ex)} &= \frac{1}{2} \rho_-^f \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^f \times \\ &\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_b \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_b^f \vec{R}_{12}) (\vec{m}_b^f \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)ff}(R_{12}) + \\ &+ \frac{1}{2} \rho_-^m \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^m \times \\ &\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_b \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_b^m \vec{R}_{12}) (\vec{m}_b^m \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)fm}(R_{12}) = \\ &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_-^f - 1) \sum_a e^2 Z_a^{f2} c_{-,a}^f G_{--}^{(bulk)ff}(r_w) + \\ &+ \frac{1}{2} (\varepsilon_-^m - 1) \sum_a e^2 Z_a^{f2} c_{-,a}^f G_{--}^{(bulk)fm}(r_w) = \\ &= -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \left\{ (\varepsilon_-^f - 1) \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{1 - \kappa_-^f r_w}{r_w} - \right. \\ &- \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^m} \right) \frac{1}{r_m} - \left(\frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{(\kappa_-^f)^3}{2 (\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2} + \\ &+ \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_-^m} + \frac{2}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{\kappa_-^f (\kappa_-^f - \kappa_-^m)}{2 (\kappa_-^f + \kappa_-^m)} + \\ &\left. + \frac{1}{2} \left[2\kappa_-^m \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) - \kappa_-^f \left(\frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f} \right) \right] \right\}. \quad (50) \end{aligned}$$

Наявність пористого середовища приводить до несиметричності складових хімічних потенціалів від іон-дипольних і диполь-іонних взаємодій, яка зумовлена нееквівалентністю взаємодії іона рідинного середовища з диполем пористої матриці та диполя рідинного середовища з іоном матриці.

$$\frac{1}{T} \mu_{+,di}^{(ex)} = \frac{1}{T} \mu_{+,id}^{(ex)}, \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} \mu_{-,di}^{(ex)} &= \frac{1}{2} \rho_-^f \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^f \times \\
&\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_a \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_a^f \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)ff}(R_{12}) + \\
&+ \frac{1}{2} \rho_-^m \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^m \times \\
&\times \int_{r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_a \frac{1}{R_{12}} (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_a^f \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)fm}(R_{12}) = \\
&= -\frac{1}{2} (\kappa_-^f)^2 \sum_a (m_a^f)^2 c_{-,a}^f G_{--}^{(bulk)ff}(r_w) + \\
&\quad + \frac{1}{2} (\kappa_-^m)^2 \sum_a (m_a^f)^2 c_{-,a}^f G_{--}^{(bulk)fm}(r_m) = \\
&= -\frac{\varepsilon_-^f - 1}{8 \pi \rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \left\{ \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m}\right) \frac{1 - \kappa_-^f r_w}{r_w} - \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \frac{(\kappa_-^f)^2 + \varepsilon_-^m (\kappa_-^m)^2}{\kappa_-^f + \kappa_-^m} - \\
&\quad \left. + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} (\varepsilon_-^m \kappa_-^f + \kappa_-^m) + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \frac{(\kappa_-^f)^3}{(\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2} \right\} - \\
&\quad - \frac{1}{8 \pi \rho_-^f} (\kappa_-^m)^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f}\right) \frac{1 - \kappa_-^m r_w}{r_w}. \quad (52)
\end{aligned}$$

При розрахунку дипольних-дипольних складових хімічних потенціалів верхньої та нижньої фаз у випадку малих іонних густин обмежимося неекранованими диполь-дипольними потенціалами. Тоді:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} \mu_{+,dd}^{(ex)} &= \frac{1}{2} \rho_+^f \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,a}^f c_{+,b}^f \int_{2r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_a d\Omega_b \frac{1}{R_{12}^3} \times \\
&\times (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_b^f R_{12}) (\vec{m}_a^f \vec{\nabla}_{12}) (\vec{m}_b^f \vec{\nabla}_{12}) G_{++}^{(bulk)(ass)ff}(R_{12}) + \\
&+ \frac{1}{2} \rho_+^m \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{+,a}^f c_{+,b}^m \int_{r_w+r_m}^{\infty} dR_{12} d\Omega_a d\Omega_b \frac{1}{R_{12}^3} \times \\
&\times (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_b^f R_{12}) (\vec{m}_a^m \vec{\nabla}_{12}) (\vec{m}_b^m \vec{\nabla}_{12}) G_{++}^{(bulk)(ass)fm}(R_{12}) =
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{48 \pi} (\varepsilon_+^f - 1)^2 \frac{1}{\varepsilon_+^f \rho_+^f r_w^3}, \quad (53)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \mu_{-,dd}^{(ex)} &= \frac{1}{2} \rho_-^f \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^f \int_{2r_w}^{\infty} dR_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{R_{12}^3} \times \\
&\times (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_b^f R_{12}) (\vec{m}_a^f \vec{\nabla}_{12}) (\vec{m}_b^f \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)(ass)ff}(R_{12}) + \\
&+ \frac{1}{2} \rho_-^m \sum_{a,b} \frac{e^2 Z_a^{f2}}{4 \pi \varepsilon_0 T} c_{-,a}^f c_{-,b}^m \int_{r_w+r_m}^{\infty} dR_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{R_{12}^3} \times \\
&\times (\vec{m}_a^f R_{12}) (\vec{m}_b^f R_{12}) (\vec{m}_a^m \vec{\nabla}_{12}) (\vec{m}_b^m \vec{\nabla}_{12}) G_{--}^{(bulk)(ass)fm}(R_{12}) = \\
&= -\frac{1}{48 \pi} \frac{(\varepsilon_-^f - 1)^2}{\varepsilon_-^f \rho_-^f} \times \\
&\times \left\{ \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m}\right) \frac{1}{r_w^3} + \frac{\varepsilon_-^m - 1}{\varepsilon_-^m (\varepsilon_-^f - 1)} \frac{8}{\varepsilon_-^m (r_w + r_m)^3} \right\}. \quad (54)
\end{aligned}$$

При відсутності у розчині електроліту іонів хімічні потенціали верхнього і нижнього середовищ повинні дорівнювати хімічному потенціалу чистого розчинника μ_w

$$\mu_{+,d}^{(id)} + \mu_{+,dd}^{(ex)} = \mu_{-,d}^{(id)} + \mu_{-,dd}^{(ex)} + \mu_{-,di}^{(ex),0} = \mu_w, \quad (55)$$

де: $\mu_{-,di}^{(ex),0}$ – вклад у хімічний потенціал чистого розчинника від взаємодії диполів розчинника з іонами пористого середовища

$$\mu_{-,di}^{(ex),0} = -\frac{T}{8 \pi \rho_{-,d}^f} (\kappa_-^m)^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f}\right) \frac{(1 - \kappa_-^m r_w)}{r_w}. \quad (56)$$

Останні дві рівності дозволяють визначити ефективні радіуси молекул розчинника r_w

$$r_w = \left[\frac{1}{48 \pi} (\varepsilon_+^f - 1)^2 \frac{T}{\varepsilon_+^f \rho_{+,d}^f (\mu_w^{(id)} - \mu_w)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (57)$$

та (при допущенні, що густина чистого розчинника слабо відрізняється від його густини у пористому середовищі $\rho_{-,d}^f \simeq \rho_{+,d}^f$) пористого середовища r_m

$$r_m = -r_w + \left\{ \left[\frac{T}{6 \pi} \frac{(\varepsilon_-^f - 1)^2}{\varepsilon_-^f \rho_{+,d}^f} \frac{\varepsilon_-^m - 1}{\varepsilon_-^m (\varepsilon_-^f - 1)} \frac{1}{\varepsilon_-^m} \right] \times \right.$$

$$\left[\mu_w^{(id)} - \mu_w + \mu_w^{(ex)0} - \frac{T}{48\pi} \frac{(\varepsilon_-^f - 1)^2}{\varepsilon_-^f \rho_{+,d}^f r_w^3} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \right]^{-1} \left. \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (58)$$

Ідеальні частини хімічних потенціалів іонів і диполів можна записати у вигляді:

$$\mu_{\pm,d}^{(id)} = \frac{\rho_{\pm,d}^f}{\rho_{\pm}^f} \mu_{\pm,w}^{(id)} + T \sum_a \chi_{\pm,a,d}^f \log \chi_{\pm,a,d}^f, \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\pm,i}^{(id)} &= \frac{\rho_{\pm,i}^f}{\rho_{\pm}^f} \mu_{\pm,d}^{(id)} + T \frac{\rho_{\pm,i}^f}{\rho_{\pm}^f} \log \frac{\rho_{\pm,i}^f}{\rho_{\pm,d}^f} + \\ &+ T \frac{\rho_{\pm,i}^f}{\rho_{\pm}^f} \sum_a \chi_{\pm,a,i}^f \log \left\{ \chi_{\pm,a,i}^f \sqrt{\left(\frac{\mathbf{m}_w}{\mathbf{m}_{a,i}} \right)^3} \right\}, \quad (60) \end{aligned}$$

в якому середня маса частинок розчинника \mathbf{m}_w

$$\mathbf{m}_w = \left(\prod_a \mathbf{m}_{a,d} \right)^{\frac{1}{M_d}}, \quad (61)$$

а $\mathbf{m}_{a,i}$, $\mathbf{m}_{a,d}$ – маси іонів і диполів сорту a , M_d – число сортів дипольних молекул, а ідеальні частини хімічних потенціалів чистого розчинника у верхній і нижній фазах при малій різниці між його густинами в об'ємі та порах є однаковими

$$\mu_{+,w}^{(id)} = \mu_{-,w}^{(id)} = \mu_w^{(id)} = T \log \left\{ \rho_{+,d}^f \sqrt{\left(\frac{2\pi \hbar^2}{\mathbf{m}_w T} \right)^3} \right\}. \quad (62)$$

Умова термодинамічної рівноваги (36) запишеться у вигляді:

$$\begin{aligned} \mu_{+,d}^{(id)} + \mu_{+,i}^{(id)} + \mu_{+,dd}^{(ex)} + \mu_{+,ii}^{(ex)} + 2\mu_{+,id}^{(ex)} &= \\ = \mu_{-,d}^{(id)} + \mu_{-,i}^{(id)} + \mu_{-,dd}^{(ex)} + \mu_{-,ii}^{(ex)} + \mu_{-,id}^{(ex)} + \mu_{-,di}^{(ex)}, \quad (63) \end{aligned}$$

Доданки останньому виразі визначаються за співвідношеннями (39), (40), (49) – (54) та (59), (60). Рівність (63) пов'язує густини іонів розчину електроліту, який знаходиться поза пористим середовищем з їх густиною у водному розчині пор, а також в з густиною частинок у пористій матриці.

Отримані вирази для хімічних потенціалів є узагальненням теорії слабоконцентрованих розчинів електролітів на випадок контакту з пористим середовищем і при відсутності останнього повністю співпадають з відомими результатами [7,18]. Слід зауважити, що у виразах для хімічних потенціалів ми обмежилися двома радіусами міжчастинкових взаємодій. Крім того при врахуванні дипольного екранування для діелектричних сталих в наближенні хаотичних фаз отримано самоузгоджені вирази (45), які у випадку сильних електролітів дають значно занижені значення [7]. Подолання цих недоліків теорії вимагає знання коректно розрахованих двочастинкових функцій розподілу з врахуванням як електростатичних, так і близькосяжних міжчастинкових взаємодій. Розрахунок таких функцій, як зауважувалося вище, є складною теоретичною задачею. Однак достатньо обгрунтована якісна оцінка ефектів, які виникають у таких системах і пов'язані з електростатичними взаємодіями, можлива у запропонованому підході.

5. Результати обчислень і обговорення

Розглянемо водний розчин іонів радіонуклідів Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} на контакті з пористими матрицями ПВМ та ЛПВМ об'єкту "Укриття". Для простоти вважатимемо, що відносний склад іонів у об'ємному розчині, в розчині у порах та в матриці однаковий. Умова загальної електронейтральності для розчину електроліту у кожній з фаз забезпечується наявністю у ньому негативнозаряджених іонів гідроксильних груп. Вважатимемо, що це в основному іони OH^- . Тоді на чотири частини іонів радіонуклідів припадає сім частин іонів OH^- і відповідно до (45)

$$\chi_{Cs^+}^f = \frac{1}{14}, \quad \chi_{UO_2^{2+}}^f = \chi_{PuO_2^{2+}}^f = \chi_{Sr^{2+}}^f = \frac{1}{7}, \quad \chi_{OH^-}^f = \frac{1}{2}. \quad (64)$$

У пористій матриці вважатимемо, що негативнозарядженими можуть бути комплекси SiO_2^{-2} . Тоді:

$$\chi_{Cs^+}^f = \frac{1}{21}, \quad \chi_{UO_2^{2+}}^f = \chi_{PuO_2^{2+}}^f = \chi_{Sr^{2+}}^f = \frac{2}{21}, \quad \chi_{SiO_2^{-2}}^f = \frac{1}{3}. \quad (65)$$

Зручні для чисельного розрахунку вирази та перехід до безрозмірної форми їх запису приведені в Додатку В.

В [23] теоретично розраховано вклад у хімічний потенціал чистої води міжчастинкових взаємодій $\mu_{H_2O}^{(ex)} = -35.6 \text{ kJ/mol}$. Ідеальна частина хімічного потенціалу відповідно до (62) становить

$\mu_{H_2O}^{(id)} = -19.1 \text{ kJ/mol}$, а повний хімічний потенціал рівний $\mu_{H_2O} = -54.7 \text{ kJ/mol}$. З (57), покладаючи діелектричну сталу води в об'ємній фазі рівною її макроскопічному значенню $\varepsilon_{H_2O} = 81$, знайдено ефективний радіус $r_w = 1.03 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, що приблизно відповідає положенню мінімуму потенціалу взаємодії атомів O і H двох молекул H_2O . Використавши умову термодинамічної рівноваги (56) та допустивши слабу відмінність густини чистої води у порах від об'ємного значення, з (63) розраховано ефективні радіуси дипольних частинок пористої матриці r_m для зразків червоної і чорної та коричневою керамік при пористостях матриць $\xi = 7.5\%$ та $\xi = 12.5\%$. Результати розрахунків приведено в Таблиці 1. При подальших обчисленнях вважатимемо, що ефективні радіуси слабо залежать від іонних концентрацій у рідинних фазах.

Таблиця 1. Експериментальні та розраховані значення параметрів моделі контакту водного розчину іонів радіонуклідів з пористими поверхнями ПВМ та ЛПВМ.

Позначення кривих	a1	a2	a3	a4	b1	b2	b3	b4
$\frac{\bar{\rho}_{-,H_2O}}{N_A}$, kmol/m^3	55.61	55.60	55.61	55.60	77.54	64.22	71.83	61.55
$\frac{\rho_-^m}{N_A}$, kmol/m^3	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
ε_-^f	7.00	7.00	11.00	11.00	9.59	7.93	13.92	12.07
ε_{-,H_2O}	5.00	16.00	5.00	16.00	5.00	16.00	5.00	16.00
ξ_-	7.5%	7.5%	12.5%	12.5%	7.5%	7.5%	12.5%	12.5%
r_m , 10^{-10} m	0.605	0.653	0.607	0.653	0.605	0.653	0.607	0.653

За допомогою рівності (55) отримано залежності відношення густини чистої води у порах матриці до її об'ємної густини $\bar{\rho}_{-,H_2O}/\rho_{H_2O}$ та діелектричної сталої води ε_{-,H_2O} у нижній фазі від молярної густини іонів у пористій матриці (Рис.1). При розрахунку діелектричної сталої води у нижній фазі нами використано форму її залежності від густини і пористості, яка випливає з співвідношення (42)

$$\varepsilon_{-,H_2O} = 1 + \xi_- (\varepsilon_{H_2O} - 1) \frac{\bar{\rho}_{-,H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (66)$$

а для діелектричної сталої пористої матриці

$$\varepsilon_-^m = 1 + (1 - \xi_-) (1 + \varepsilon_m), \quad (67)$$

де: ε_m – діелектрична стала непористих зразків ПВМ, (вважатимемо, що $\varepsilon_m = 5.0$ – для червоної та чорної керамік, $\varepsilon_m = 16.0$ – для коричневої кераміки).

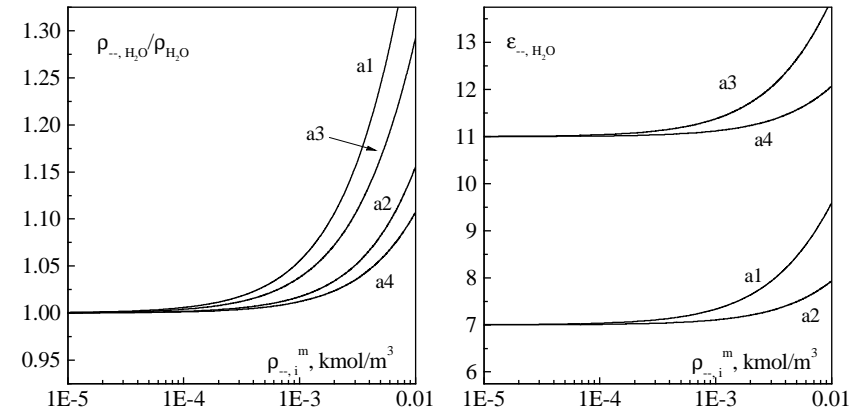


Рис. 1. Залежності густини (зліва) та діелектричної сталої (справа) води в порах від густини іонів у матричному середовищі. (Параметри моделі для кривих a1, a2, a3, a4 з Таблиці 1.)

В слабо іонізованих ($\rho_-^m/N_A = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$) пористих матрицях густини води в порах і об'ємній фазі практично співпадають. З ростом іонізованості посилюється вплив іон-дипольних взаємодій між частинками води і іонами пористої матриці, які значно сильніші за диполь-дипольні взаємодії. Сили електростатичних відображень починають носити притягальний (подібний як для металічної поверхні) характер, що приводить до зростання густини води в порах матриці. В результаті для сильноіонізованих ($\rho_-^m/N_A = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$) матриць густина H_2O в порах значно перевищує об'ємну густину. Подібним чином ведуть себе і діелектричні сталі, які у випадку неіонізованих матриць ($\rho_-^m/N_A = 0 \text{ kmol/m}^3$) відповідно рівні $\varepsilon_{-,H_2O} = 7$ для матриць з пористістю $\xi = 7.5\%$ та $\varepsilon_{-,H_2O} = 11$ для пористості $\xi = 12.5\%$. При цьому в матрицях червоної або чорної керамік густина води росте швидше з ростом їх іонізованості (криві a1,a3), ніж у зразках коричневої кераміки (криві a2,a4). Слід

відмітити, що для слабо пористих матриць такий ріст крутіший, ніж для матриць з більшою пористістю. Ці ефекти пов'язані з меншим ступенем дипольного екранування іон-дипольних взаємодій у зразках з невеликою діелектричною сталою і пористістю. Значний ріст густини води в пористому середовищі для сильноіонізованих пористих матриць є сумнівним, оскільки в цій області іонних концентрацій необхідно більш коректно враховувати як близькосяжні взаємодії між частинками води, так і структуру пористої матриці. Однак в області слабоіонізованих пористих матриць ($\rho_{+i}^m/N_A \leq 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) таке зростання густини є фізично зрозумілим.

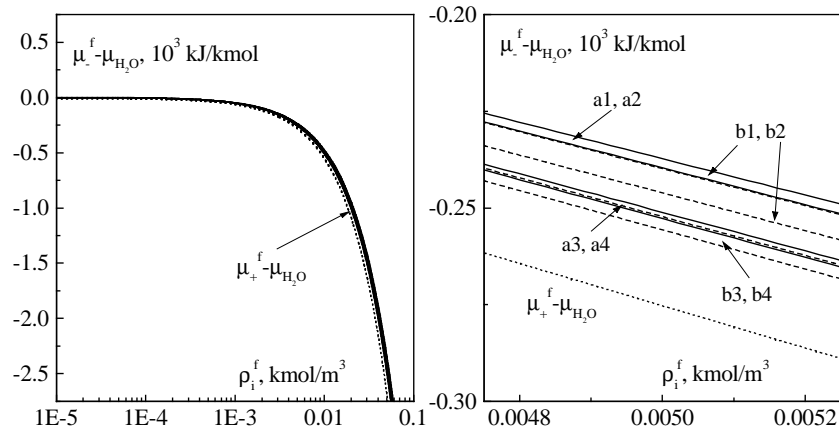


Рис. 2. Вклад у хімічний потенціал розчину радіонуклідів електростатичних взаємодій. Справа – збільшений масштаб. (Тут і далі параметри моделі для кривих приведено в Табл.1.)

На Рис.2 приведено залежність хімічного потенціалу нижньої фази розчинених у воді радіонуклідів $\mu_{+}^f - \mu_{H_2O}^f$ у порах та в об'ємній фазі (перервна крива) в залежності від густини іонів. Для слабоконцентрованих розчинів радіонуклідів $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ хімічний потенціал розчину слабо відрізняється від хімічного потенціалу чистої води. З ростом молярної концентрації розчиненої речовини вклад у повний хімічний потенціал іонних та іон-дипольних взаємодій зростає і, хоч він не перевищує 1% від $\mu_{H_2O}^f$, приводить до значних змін структурних властивостей розчину. При цьому, як видно з деталізованої ділянки (кривісправа) залежності хімічний

потенціал розчину радіонуклідів у порах лежить вище від хімічного потенціалу в об'ємній фазі. При рівності хімічних потенціалів густини іонів у порах є більшою, ніж у об'ємі.

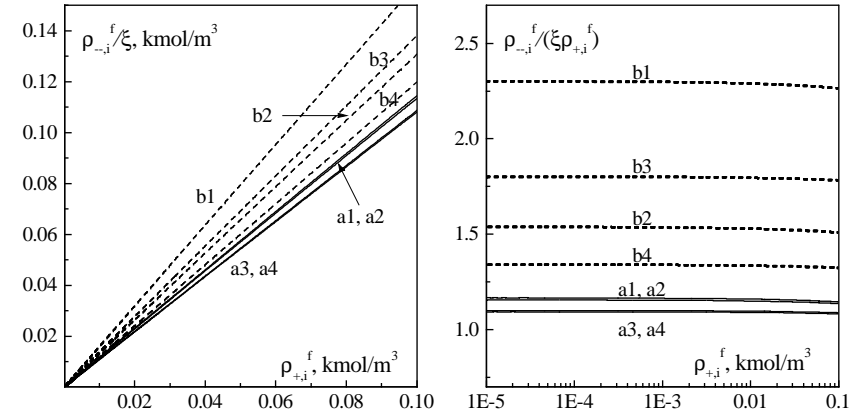


Рис. 3. Залежності густини іонів радіонуклідів у розчині в порах від їх густини в об'ємі. Справа – логарифмічний масштаб.

Використавши отримані вище результати, з умови термодинамічної рівноваги (63) розраховано залежність молярної густини іонів радіонуклідів у порах матриць ПВМ та ЛПВМ $\bar{\rho}_{+i}^f/N_A = \rho_{+i}^f/(\xi N_A)$ від їх густини в об'ємній фазі (Рис.3). В області приведених на Рис.3 молярних густин іонів залишається справедливим закон Генрі [18], узагальнений на випадок контакту об'ємного розчину електроліту з таким самим електролітом у пористому середовищі, що проявляється у лінійних залежностях густин. Наявність пористого середовища у нижній фазі системи приводить до ефекту контакту двох розчинів електролітів з незмішуваними розчинниками. Як і у випадку чистої води у зразках матриць червоної або чорної керамік молярна густина іонів радіонуклідів у порах (криві *a1, a2*) більша, ніж у зразках коричневої кераміки (криві *a3, a4*). У випадку сильноіонізованих зразків матриць червоної або чорної керамік вона приблизно у двічі більша від об'ємної густини (криві *b1, b3*).

Для розрахунку адсорбції іонів радіонуклідів на пористих поверхнях ПВМ і ЛПВМ, як видно з (3), необхідно знати одночастинкові потенціали іонної взаємодії в досліджуваній системі. Такі потенціали описують взаємодію іона розчиненої речовини з поверхнею по-

ристої матриці при статистичному врахуванні міжчастинкових взаємодій як в об'ємній фазі, так і у фазі, яка формує поверхню. В [13,14] отримано вирази для екранованих потенціалів системи двофазної суміші точкових іонів і диполів, яка моделює просторово неоднорідний розчин електроліту в контакті з пористим середовищем. Функція, яка визначає повний одночастинковий потенціал іонів з врахуванням часткової замороженості пористого середовища записується у вигляді:

$$G_{\gamma}^f(z_1) = G_{\gamma}^{f(c)}(z_1) + G_{\gamma}^{f(b)}(z_1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 T} \int_0^{\infty} pdp \times \\ \times \left\{ K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^m, \alpha_{\gamma}^m) e^{-2\alpha_{\gamma}^m |z_1|} + \right. \\ \left. + \left[K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^m, \alpha_{\gamma}^f) + K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^f, \alpha_{\gamma}^m) \right] e^{-[\alpha_{\gamma}^m(p) + \alpha_{\gamma}^f(p)] |z_1|} + \right. \\ \left. + \left[K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^f, \alpha_{\gamma}^f) + \frac{1}{\epsilon_{+}^f \alpha_{+}^f(p)} - \frac{2}{\epsilon_{+}^f \alpha_{+}^f(p) + \epsilon_{-}^f \alpha_{-}^f(p)} \right] e^{-2\alpha_{\gamma}^f(p) |z_1|} \right\}, \\ \left(\begin{array}{l} \gamma = " + ", \quad z_1 \geq 0 \\ \gamma = " - ", \quad z_1 \leq 0 \end{array} \right). \quad (68)$$

Вирази для підінтегральних коефіцієнтів приведено в Додатку А.

Потенціальна енергія взаємодії іонів розчину з поверхнею визначається за співвідношенням:

$$w_{\pm, i}(z) = -e Z_{a, i}^f G_{\pm}^f(z). \quad (69)$$

Тоді для адсорбції іонів на пористій поверхні γ_i^f , замінивши в (3) врахування одночастинкової функції $F_{a, i}^{(sh)}(z)$ обмеженням інтегрування деякою ефективною віддаллю $z_i^{(eff)}$ до поверхні, отримаємо наступний вираз:

$$\gamma_i^f = - \sum_a \rho_{\pm, a, i}^f \frac{(eZ_{a, i}^f)^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{z_i^{(eff)}}^{\infty} dz G_{\pm}^f(z) = - \epsilon_{\pm}^f \kappa_{\pm}^{f2} \int_{z_i^{(eff)}}^{\infty} dz G_{\pm}^f(z). \quad (70)$$

Таким чином потенціал екранованої взаємодії частинок з поверхнею поділу фаз відіграє визначальну роль при розрахунку адсорбції.

На Рис.4 приведено вигляд залежностей екранованої взаємодії іона Cs^+ від віддалі до поверхні пористої матриці у випадку слабкої концентрації іонів у об'ємній фазі (криві зліва) та для достатньо

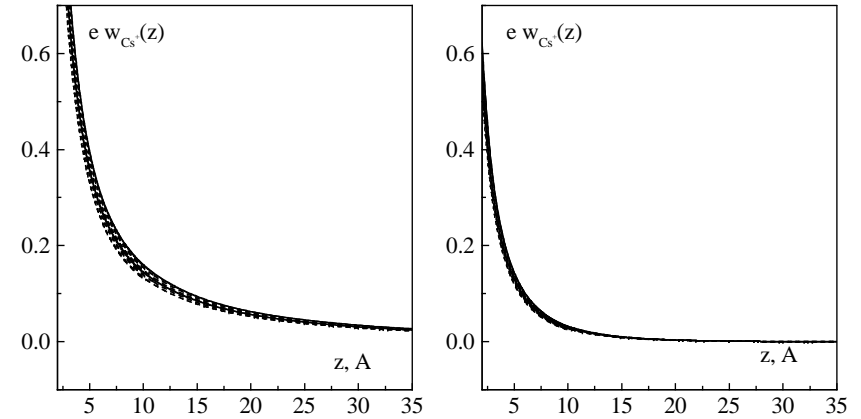


Рис. 4. Залежності потенціалу екранованої взаємодії іона Cs^+ з поверхнею від віддалі до неї (об'ємна фаза розчину).

концентрованих розчинів (криві справа). Як видно з приведених залежностей сильне дипольне екранування міжіонних взаємодій молекулами води у об'ємній фазі приводить до слабого впливу фізичних властивостей пористої матриці на взаємодію іона з поверхнею. Ця взаємодія формується силами електростатичного зображення і для поверхонь з діелектричними сталими меншими, ніж діелектрична стала води носить відштовхувальний характер. При цьому внаслідок іонного екранування міжчастинкових взаємодій для слабоконцентрованих розчинів вплив поверхні сягає більших віддалей, ніж у випадку сильноконцентрованих розчинів. В обох випадках ці віддалі є порядку радіуса дебаївського екранування κ_{+}^{f-1} .

Напротивагу взаємодії іона і поверхні у об'ємній фазі, в пористому середовищі ця взаємодія носить притягувальний характер (Рис.5). На неї внаслідок слабого дипольного екранування значно сильніше впливають діелектричні властивості пористої матриці та ступінь її іонізованості. Для зразків червоної та чорної керамік на віддаль порядку 10-ти діаметрів іонів Cs^+ ($\sim 1.5 \cdot 10^{-10} m$) вона приблизно на порядок більша, ніж у об'ємній фазі. Наявність більшої концентрації іонів у об'ємній фазі посилює притягальну взаємодію між іонами радіонуклідів пористого середовища і поверхнею контакту.

Така різниця у взаємодії іонів радіонуклідів з пористою поверх-

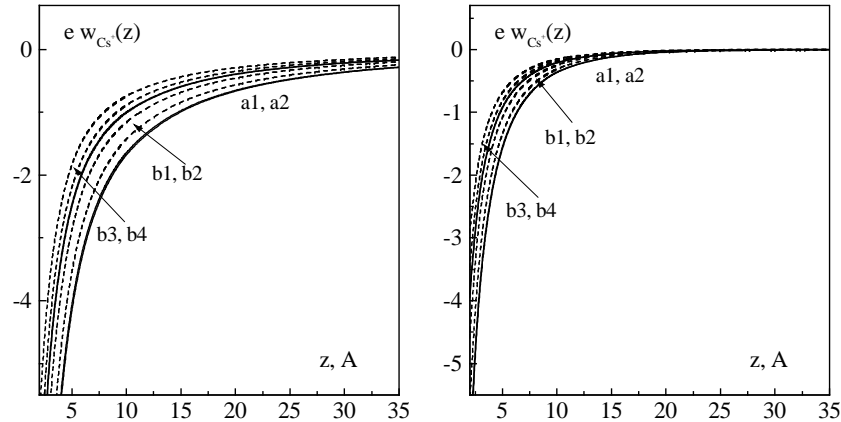


Рис. 5. Залежності потенціалу екранованої взаємодії іона Cs^+ з поверхнею від віддалі до неї для розчину в порах.

нею приводить до відмінності їх адсорбційних властивостей у об'ємному розчині та у порах ПВМ і ЛПВМ. На Рис.6 приведено залежності адсорбції іонів радіонуклідів від молярної густини іонів у об'ємній фазі для об'ємного розчину (зліва) та розчину у порах (справа). При розрахунку адсорбції ефективна віддаль взаємодії іонів з поверхнею вибиралася рівною $z_i^{(eff)} = 8.0 \cdot 10^{-10} m$, що відповідає врахуванню товщини гелмгольцівського молекулярного шару на поверхні пористої матриці. Як видно із залежності адсорбції у приповерхневій області об'ємної фази розчину спостерігається значна негативна адсорбція, яка пов'язана з відштовхувальним характером іон-поверхневої взаємодії. При цьому в області малих іонних концентрацій адсорбція є незначною і з ростом молярної густини іонів починаючи з $10^{-4} kmol/m^3$ стрімко зростає по абсолютній величині. У пористому середовищі адсорбція є позитивною і також росте із збільшенням іонної густини. Для зразків червоної і чорної керамік вона більша, ніж для коричневої кераміки. Слід зазначити, що приведені адсорбційні криві розраховані на всю поверхню контакту об'ємного розчину з пористою матрицею, тоді як іони розчину радіонуклідів нижньої фази перебувають лише в порах матриці, а тому реальна адсорбція іонів на порядок вища. Область іонних густин більша за $10^{-2} kmol/m^3$ вимагає коректного врахування близькосяжних міжчастинкових взаємодій, а тому наявність екстремумів

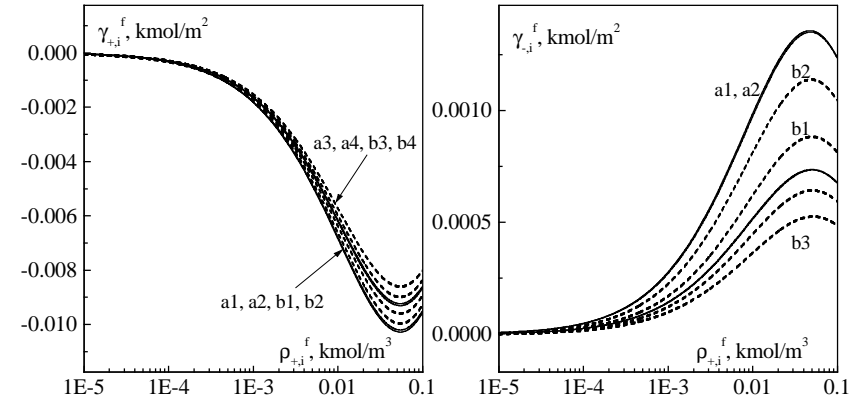


Рис. 6. Залежності адсорбції іонів радіонуклідів від їх густини в об'ємному розчині. (Справа – об'ємна фаза, зліва – розчин іонів радіонуклідів у порах ЛПВМ.)

на кривій адсорбції у цій області викликає сумнів.

6. Висновки

Отримані в роботі результати дають змогу оцінити вплив пористої матриці на розподіл густини частинок розчинника і розчиненої речовини у порах. Показано, що присутність іонів у пористій матриці приводить до зростання густини води у порах. Можна очікувати, що при коректному врахуванні близькосяжних складових міжчастинкових взаємодій подібні ефекти матимуть місце і для неіонізованих матриць. Таким чином основною причиною зміни густини розчинника, а з нею і його діелектричних властивостей є внесок сил електростатичної взаємодії частинок розчинника і пористої матриці. Розрахунок залежностей густини іонів радіонуклідів у пористих матрицях ПВМ і ЛПВМ показує, що в області малих іонних густин справедливий закон Генрі, узагальнений на випадок контакту розчину електроліту з пористим середовищем. Останній можна сформулювати наступним чином: в двофазній системі контакту слабоконцентрованого розчину електроліту з пористою матрицею відношення концентрацій іонів у порах і об'ємному розчині не залежить від густини іонів, а визначається фізичними властивостями розчин-

ника і пористої матриці. Цей ефект може бути використаний для оцінки густини іонів радіонуклідів у порах матриці за їх густиною у воді об'єкту "Укриття".

Теоретичний розрахунок адсорбції іонів радіонуклідів виконаний у даній праці показує, що зі сторони об'ємного розчину на пористих поверхнях спостерігається негативна адсорбція, а в приповерхневій області існує збіднений іонами шар з оціночною товщиною в один радіус дебаївського екранування, який для слабкоконцентрованих розчинів ($10^{-5} \div 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) знаходиться в інтервалі $10^{-8} \div 10^{-7} \text{ m}$. При цьому для іонів розчину в порах спостерігається позитивна адсорбція, тобто на межі з об'ємною фазою розчин збагачений іонами, густина іонів поблизу виходу з пор матриці значно більша, ніж в середині пористого середовища.

На основі отриманих результатів можна розглянути певний механізм активного вимивання радіонуклідів з пористих ПВМ та ЛПВМ, а також описати один з можливих процесів їх руйнування. В мезоскопічних порах ПВМ та ЛПВМ густина молекул води за рахунок іонізованості пористої матриці, зумовленої розпадом радіонуклідів, більша, ніж в об'ємі. Ущільнення рідини приводить до зменшення віддалей між молекулами H_2O , руйнування частини молекул і виникнення гідроксильних груп OH , які здатні утворювати комплекси з різними хімічними елементами і молекулами. Хімічно-активні гідроксильні групи разом з енергетично слабозв'язаними за рахунок механічних дефектів поверхневими атомами і молекулами (в тому числі і зі слабкорозчинними у воді радіонуклідами) утворюють метастабільні сполуки, які стають енергетично незв'язаними з поверхнею матриці і вимиваються з поверхні в розчин у порах. Всередині пор такі сполуки під дією молекул води дисоціюють на катіони і аніони. Більшість таких іонів (серед них також вимиті з поверхні матриці іони радіонуклідів) знаходяться внаслідок їх позитивної адсорбції поблизу виходу пори з матриці ПВМ або ЛПВМ. Таким чином зі сторони пористої матриці утворюється шар розчину збагачений іонами радіонуклідів тоді, як зі сторони об'ємного розчину приповерхнева область збіднена ними. В результаті цього виникає градієнт локального хімічного потенціалу, який спричинює іоноперенос з розчину в пористому середовищі у його об'ємну фазу. Такий процес приводить до неперервного вимивання радіонуклідів з пористої матриці, поступового збільшення розмірів пор та руйнування матриці.

Додаток А

Для скорочення запису введемо позначення

$$C_\gamma^{m(f)} = \frac{(\alpha_\gamma^{m(f)}(p))^2 - p^2}{(\alpha_\gamma^f(p))^2 - (\alpha_\gamma^m(p))^2}, \quad \beta_\gamma(p) = \frac{\alpha_\gamma^m(p)\alpha_\gamma^f(p) + p^2}{\alpha_\gamma^m(p) + \alpha_\gamma^f(p)},$$

$$\alpha_{m(f)}(p) = \frac{1}{2}[\varepsilon_+^{m(f)}\alpha_+^{m(f)}(p) + \varepsilon_-^{m(f)}\alpha_-^{m(f)}(p)]. \quad (71)$$

Надалі індекси β та γ приймають значення "+", коли частинка знаходиться у верхньому напівпросторі, "-" – у нижньому, тобто: $\beta = "+"$, відповідає $z_i \geq 0$; $\beta = "-"$ – $z_i \leq 0$; $\gamma = "+"$ – $z_i \geq 0$; $\gamma = "-"$ – $z_i \leq 0$; $i = 1, 2$.

Тоді коефіцієнти при експонентах та об'ємні значення екранованих потенціалів G^{mf} матимуть вигляд:

$$G_{\gamma\gamma}^{mf(bulk)}(R_{12}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\gamma^m\varepsilon_\gamma^f T R_{12}} \left(C_\gamma^f e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} - C_\gamma^m e^{-\kappa_\gamma^m R_{12}} \right),$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) = C_\gamma^m \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f} \left(\frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^m \alpha_\beta^m(p)} \right),$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) = \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{1}{2} \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)},$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) = 0, \quad K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) = -\frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right). \quad (72)$$

Для екранованих потенціалів G^{fm} необхідні для їх розрахунку величини отримуються з (72) шляхом заміни індексів m на f і навпаки. При такій заміні знаки коефіцієнтів C_\pm^m та C_\pm^f згідно (71) змінюються на протилежні.

У випадку взаємодії між частинками рідинного середовища об'ємні екрановані потенціали та коефіцієнти при експонентах рівні:

$$G_{\gamma\gamma}^{ff(bulk)}(R_{12}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\gamma^f T R_{12}} e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0(\varepsilon_\gamma^f)^2 T R_{12}} \left\{ \left(1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \left(1 - \frac{1}{2}\kappa_\gamma^f R_{12} \right) e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} + \right. \quad (73)$$

$$\left. + \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^m} \left[C_\gamma^f e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} - C_\gamma^m e^{-\kappa_\gamma^m R_{12}} \right] \right\},$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) = -\frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m),$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) = K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f) = -\frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f),$$
(74)

$$K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) = -\left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)}\right) -$$

$$-\frac{1}{4}(C_+^f)^2 \frac{(\alpha_+^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_+^m \alpha_+^f(p) \alpha_f^2(p)} - \frac{1}{4}(C_-^f)^2 \frac{(\alpha_-^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_-^m \alpha_-^f(p) \alpha_f^2(p)} +$$

$$+\frac{1}{4} \frac{(\alpha_+^f(p) + \alpha_-^f(p))(\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) + p^2)}{\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) \alpha_f^2(p)} - \frac{1}{4} \frac{(\beta_+(p) + \beta_-(p))^2}{\alpha_m(p) \alpha_f^2(p)} +$$

$$+\left(\frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} + \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f}\right) \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)}\right) - \frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} -$$

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f}\right) \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p) \alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \delta_{\beta\gamma} \left(1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m}\right) \frac{(\alpha_\beta^f(p))^2 + p^2}{(\alpha_\beta^f(p))^3 (\varepsilon_\beta^f)^2} -$$

$$-\frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m}\right) \left(\frac{\kappa_\beta^f}{\varepsilon_\beta^f}\right)^2 \cdot \frac{|z_1|}{\alpha_\beta^f} + \left(1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m}\right) \left(\frac{\kappa_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^f}\right)^2 \cdot \frac{|z_2|}{\alpha_\gamma^f} \right] \times$$

$$\times \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)}\right).$$
(75)

Об'ємні частини екранованих потенціалів $G_\pm^{(bulk)(ass)mf}(R_{12})$ та $G_\pm^{(bulk)(ass)ff}(R_{12})$ у випадку безмежного розведення рівні:

$$G_{\gamma\gamma}^{(bulk)(ass)mf}(R_{12}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_\gamma^f \varepsilon_\gamma^m T R_{12}},$$

$$G_{\gamma\gamma}^{(bulk)(ass)ff}(R_{12}) = \left[\frac{1}{\varepsilon_\gamma^f} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m}\right) \frac{1}{\varepsilon_\gamma^{f2}} \right] \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 T R_{12}}$$
(76)

Додаток В

Перейдемо у отиманих вище виразах для хімічних потенціалів до безрозмірної форми. За масштаб вимірювання довжини виберемо l_B

$$l_B = \frac{e^2}{\varepsilon_0 T}$$
(77)

та введемо позначення:

$$r_w^* = r_w l_B^{-1}, \quad r_m^* = r_m l_B^{-1},$$
(78)

$$b_\pm^{f(m)} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon^{f(m)}} \sum_a \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} \left(Z_a^{f(m)}\right)^2}.$$
(79)

Безрозмірну густину розчинника (води) у верхній чи нижній фазах можна означити, як кількість його частинок у кубі з ребром

$$\rho_{\pm,w}^* = \rho_{\pm,w} l_B^3.$$
(80)

Надалі для нижньої фази розглядатимемо реальні густини частинок розчинника $\bar{\rho}_{-,w}$, розчиненої речовини $\bar{\rho}_{-,i}^f$ та пористого середовища $\bar{\rho}_{-,i(d)}^m$, які пов'язані з реплічними густинами наступними співвідношеннями:

$$\bar{\rho}_{-,w} = \frac{\rho_{-,w}}{\xi_-}, \quad \bar{\rho}_{-,i}^f = \frac{\rho_{-,i}^f}{\xi_-}, \quad \bar{\rho}_{-,i(d)}^m = \frac{\rho_{-,i(d)}^m}{1 - \xi_-}$$
(81)

де: $\xi_- = V_-^{(porous)}/V_-$ – пористість матриці нижньої фази. Введемо відношення сумарних густин іонів розчиненої речовини до густини частинок розчинника у цій же фазі, яке при малих густинах іонів близьке до концентрацій іонів

$$c_{+,i}^{f(m)} = \frac{\rho_{+,i}^{f(m)}}{\rho_{+,w}}, \quad c_{-,i}^{f(m)} = \frac{\rho_{-,i}^{f(m)}}{\rho_{-,w}} = \frac{\bar{\rho}_{-,i}^{f(m)}}{\bar{\rho}_{-,w}}$$
(82)

Для діелектричної сталі розчинника та пористого середовища у нижній фазі матимемо:

$$\varepsilon_-^f = 1 + \xi_- \frac{\bar{\rho}_{-,w}}{\rho_{+,w}} (1 + \varepsilon_+^f),$$

$$\varepsilon_-^m = 1 + (1 - \xi_-) (1 + \varepsilon_m),$$
(83)

де: ε_m – діелектрична стала речовини, з якої виготовлена пориста матриця.

Тоді обернені радіуси дебаївського екранування запишуться у наступному вигляді:

$$\kappa_+^f = \sqrt{\rho_{+,w}} \sqrt{c_{+,i}^f b_+^f},$$

$$\kappa_-^f = \sqrt{\bar{\rho}_{-,w}} \sqrt{\xi_- c_{-,i}^f b_-^f},$$

$$\kappa_-^m = \sqrt{\bar{\rho}_{-,w}} \sqrt{(1 - \xi_-) c_{-,m}^m b_-^m},$$
(84)

Приведені вище безрозмірні величини використовуються для розрахунку хімічних потенціалів електролітичних розчинів верхньої та нижньої фаз відповідно до (49) – (62) та з умови термодинамічної рівноваги (63) густини іонів у нижній фазі.

Література

1. Анализ текущей безопасности объекта "Укрытие" и прогнозные оценки развития ситуации. Отчет по доп. соглашению N3, тема N4 генерального договора 1/95, Чернобыль, 1996.
2. Доступная пористость и молекулярно-ситовые свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". Отчет отдела материаловедения ОРТиМ, Чернобыль, 1997.
3. M. Mezard, G. Parisi, M.A. Virasoro. Spin Class Theory and Beyond. // World Scientific, Singapore, 1987.
4. I.A. Given, G. Stell. Physica A 209, p. 495, 1994.
5. B. Hribar, O. Pizio, A. Trokhymchuk, V. Vlachy. J. Chem. Phys., 1998, vol. 109, p. 2480.
6. M.F. Holovko, Z.V. Polishchuk. Cond. Matt. Phys., 1999, vol. 2, No 2, p. 1-6.
7. Юхновський І.Р., Головка М.Ф., Статистическая теория классических равновесных систем, Наукова думка, Киев, 1980.
8. M.D.Isichenko, Rev.of Mod.Phys., 64, 961, 1992.
9. R.Sempere, D.Bourret, T.Woignier, J.Phalippou, R.Jullien, Phys. Rev. Lett., 71, 3307, 1993.
10. O. Pizio, S.Sokolowski. J. Phys. Studies, 1998, vol. 2, No 3, p. 283.
11. A.Kovalenko, O.Pizio, D.Henderson, S.Sokolowski, J. of Colloid and Interface Science, 182, 407 (1996).
12. M.Borowko, O.Pizio, W.Rzysko, S.Sokolowski, J.Phys.Studies, v. 3, No 2, 164 (1999).
13. М.Ф.Головка, Є.М. Сов'як, препринт ICMP-99-11U (1999).
14. М.Ф.Головка, Є.М. Сов'як, Журнал фізичних досліджень, т. 4, No 4, 391 (2000).
15. Nicholls A.L., Pratt L.P., J. Chem. Phys., 1982, vol. 77, p. 1070.
16. Загородний А.Г., Усенко А.С., Якименко І.П., препринт ИТФ-82-75Р, 40 с., 1982.
17. Є.М. Сов'як, Cond. Matt. Phys., 1993, vol. 2, p. 84.
18. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, М., Наука, 1964.
19. E.Kierlik, M.L.Rosinberg, G.Tarjus, P.A.Monson, J. Chem. Phys. 106, No 1, 264 (1997).

20. М.Ф.Головка, О.В.Пацаган, препринт ICMP-01-08U (2001).
21. M.F.Holovko, E.M.Sovyak, Cond. Matt. Phys., No 6, 49 (1995).
22. I.R.Yukhnovskii, M.V.Tokarchuk, I.P.Omeyan, E.M.Sovyak, R.I.Zhelem, Cond. Matter Phys., No 9, 153 (1997).
23. Bennett C.H., J.Comput.Phys., 1976, 22, 245.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Євген Миколайович Сов'як

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ РАДІОНУКЛІДІВ НА ПОРИСТИХ ПОВЕРХНЯХ
ЛПВМ ОБ'ЄКТУ "УКРИТТЯ"

Роботу отримано 15 травня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені