

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛУЧАЕМОМ ВЕЩЕСТВЕ

*М. А. Монульский*

## Введение

За последние годы появилось некоторое количество работ, посвященных изучению физических свойств вещества, находящегося в поле излучения высокой энергии. Объектом исследования в этих работах являются макроскопические характеристики тела — механические релаксационные свойства [1—3], коэффициент диффузии [4], электропроводность [5], оптические свойства (потемнение) [6] и др. Эффекты, наблюдаемые в этих работах, часто очень велики, сильно зависят от интенсивности облучения и исчезают с той или иной скоростью после прекращения облучения.

Основные экспериментальные результаты, полученные при изучении механических свойств высокополимерных материалов в процессе облучения их в ядерном реакторе, изложены в работах [1—3]. Результаты эти состоят в следующем. В поле излучения сильно ускоряются механические релаксационные процессы — ползучесть, релаксация напряжения при постоянной деформации; снижается предел вынужденной эластичности и т. д. Эффекты ускорения релаксационных процессов растут с ростом интенсивности облучения, исчезают после прекращения облучения и поэтому были названы обратимыми радиационно-механическими эффектами. Известно, что при облучении рвутся ковалентные химические связи. Наряду с исследованием роли этого явления в обнаруженных эффектах, представляется необходимым выяснить, не существует ли нехимического механизма ускорения релаксации облучением, т. е. механизма, не сводящегося к разрывам химических связей.

Предположение о существовании такого механизма было сделано в предыдущих работах [1, 3]. Согласно этому предположению, ускорение релаксационных процессов облучением обусловлено повышенной концентрацией «горячих» молекул, обладающих энергией, превышающей энергию активации.

Настоящая работа представляет собой попытку разработки физической теории ускорения кинетических процессов облучением.

**Действие излучения на вещество.** Первая стадия взаимодействия излучения с веществом состоит в ионизации и возбуждении атомов вещества заряженными частицами и  $\gamma$ -квантами и в образовании ядер отдачи.

На следующей стадии происходит рекомбинация ионов и делокализация возбуждения. Дефекты, связанные со смещением атомов в результате первичных соударений, не имеют большого значения в случае материалов с ковалентными связями. В этих материалах главную роль играют процессы, вызываемые возбуждением молекул.

Переход вещества, содержащего возбужденные атомы и молекулы, в состояние термодинамического равновесия осуществляется с помощью таких трех процессов.

1. Энергия возбуждения излучается в виде фотонов (люминесценция). Обычно, если вещество не является люминофором, доля энергии, приходящаяся на люминесценцию, очень мала.

2. Энергия возбуждения затрачивается на разрыв химических связей и образование свободных радикалов.

3. Энергия возбуждения молекул непосредственно переходит в тепло, т. е. происходит распределение энергии первичных сильных возбуждений молекул (энергии возбуждения порядка десяти электроновольт) по большому числу частиц. Последней стадией этого процесса является нагрев тела. В конечном счете именно на нагрев расходуется подавляющая часть энергии излучения, поглощенной веществом.

В тепло превращается также энергия, выделяющаяся при химических реакциях со свободными радикалами. При этом она тоже проходит стадию распределения сильных возбуждений по большому числу частиц.

В принципе ясно, что при достаточно большой интенсивности облучения (при отсутствии заметного повышения температуры благодаря хорошему теплосъему) количество возбужденных молекул в теле может стать настолько большим, что их наличие можно будет обнаружить по изменениям макроскопических свойств тела. Такие изменения будут наблюдаться в процессе облучения и быстро исчезать после его прекращения.

**Оценки концентрации возбужденных молекул и скорости кинетических процессов.** Из дальнейшего будет видно, что при интенсивностях облучения, доступных в настоящее время, стационарные концентрации возбужденных молекул всегда очень малы. Следовательно, практически можно искать обратимые радиационные эффекты только в таких явлениях, которые определяются наличием в веществе относительно малого количества молекул, обладающих большой энергией. В первую очередь это — все кинетические процессы, т. е. процессы, требующие для своего осуществления некоторой энергии активации. К ним относятся релаксация механических напряжений, диффузия, ориентация молекулярных диполей в электрическом поле, многие химические реакции и др.

Температурная зависимость скорости таких процессов (скорость определяется как число элементарных актов в секунду) в 1 г вещества выражается, как известно из теории абсолютных скоростей реакций [7], формулой вида

$$n = N_0 \Omega e^{-U/kT}, \quad (1)$$

причем фактор частоты  $\Omega$  также зависит от температуры, но слабее, чем экспоненциально.  $N_0$  — число молекул вещества в 1 г. Экспоненциальная форма выражения (1) получается из предположения о наличии Больцмановского распределения частиц по энергиям в ходе данного кинетического процесса. Однако это условие не выполняется в случае, когда вещество находится в поле излучения. Поглощение излучения создает в веществе аномально высокую концентрацию частиц с энергиями, много большими средней энергии теплового движения. Задача о нахождении распределения по энергиям частиц облучаемого вещества в настоящее время не решена. Основная часть поглощенной энергии излучения рассеивается в веществе (опускаясь до теплового уровня) за время  $\lesssim 10^{-13} - 10^{-10}$  сек. [8]. Задача о рассеянии энергии за такие короткие времена не может быть решена методами статистической термодинамики. Скорость кинетического процесса в облучаемом веществе можно записать в виде:

$$n = N_0 \Omega(T) w(U) = N_0 \Omega(T) [w_B(U) + w_s(U)]. \quad (2)$$

Здесь  $w(U)$  — полная вероятность найти в веществе частицу с энергией, большей чем  $U$ . В случае, когда вещество находится в поле излучения,  $w(U)$  состоит из двух частей. Соответственно,  $N_0 w_B(U)$  и  $N_0 w_s(U)$  — количества частиц, обладающих энергией, большей чем  $U$ , благодаря Больцмановскому распределению частиц по энергиям и благодаря поглощению энергии излучения. Для определенности мы будем считать существующее обычно распределение Больцмановским, хотя в реальном случае оно, конечно, может быть иным. Величина  $w(U)$

должна быть нормирована на единицу условием  $w(0) = 1$ , однако практически, в силу чрезвычайной малости  $w_j(U)$  по сравнению с единицей, можно это условие нормировки заменить таким:  $w_B(0) = 1$ .

Попытаемся установить некоторые качественные следствия формулы (2). В этой формуле  $w_B(U)$  чрезвычайно сильно зависит от температуры (см. формулу (1)) и при  $U \gg kT$  величина  $w_B(U)$  становится очень малой. Наоборот, естественно предположить, что  $w_j(U)$  будет слабо зависеть от температуры. ( $w_j(U)$  определяется интенсивностью облучения и некоторыми константами вещества, которые зависят от температуры значительно слабее, чем  $w_B(U)$ ).

В результате при достаточно низких температурах (тем более низких, чем ниже энергия активации процесса  $U$ ) значение  $w_B(U)$  станет меньшим, чем  $w_j(U)$ . При этом скорость данного процесса будет определяться интенсивностью облучения и слабо зависеть от температуры.

Схематично зависимость скорости некоторого кинетического процесса от температуры изображена на рис. 1, а и б. Пунктиром схематично изображены скорости процесса, отвечающие «больцмановскому» и «радиационному» членам в формуле (2); сплошной линией — полная скорость.

Ввиду того что точное выражение для  $w_j(U)$  не получено, оценить эту величину можно только приближенно. Для оценки воспользуемся представлениями теории теплопроводности. Ясно, что применение этих представлений к процессам делокализации возбуждений, протекающим за времена  $10^{-13} - 10^{-10}$  сек. и охватывающим небольшое число частиц ( $\sim 10^3$ ), заведомо не может дать сколько-нибудь точного результата. Можно, однако, рассчитывать, что полученные величины будут отличаться от истинных не больше чем на 1—2 порядка (см. ниже).

Пусть энергия излучения передается частицами среды равными порциями  $q$  и в 1 г вещества возникает в 1 сек. с шаровых областей радиуса  $r_0$  с энергиями  $q$ . Тогда  $j = q \cdot c \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Нас интересует количество частиц вещества, обладающих в таких условиях энергиями, большими чем некоторое  $U$ .

Через время  $t$ , благодаря теплопроводности, радиус области, содержащей частицы с энергией, большей  $U$ , станет равным  $r$ , причем  $t \sim r^2 / \chi$  ( $\chi$  — температуропроводность среды), а  $(r/r_0)^2 \sim q/U$ .

Отсюда  $t \sim (r_0^2 / \chi) (q/U)^{1/2}$ . Число частиц в такой области  $m \sim q/U$ . Из написанных выражений видно, что стационарное количество  $N_j(U)$  (в 1 г) частиц вещества, энергия которых больше  $U$ , есть

$$N_j(U) \sim cmt \sim c \frac{r_0^2}{\chi} \left(\frac{q}{U}\right)^{1/2} = j \frac{r_0^2}{\chi} \frac{q^{1/2}}{U^{1/2}};$$

отсюда

$$w_j(U) = \frac{N_j(U)}{N_0} \sim j \frac{r_0^2}{\chi N_0} \frac{q^{1/2}}{U^{1/2}}. \quad (3)$$

Точное решение задачи<sup>1</sup> приводит к появлению в правой части формулы (3) численного множителя, примерно равного 0,02.

<sup>1</sup> Точное аналитическое решение задачи о распределении температур в среде с б-видными тепловыми источниками было получено И. М. Лифшицем [9]. Формула, подобная (3), получается в [9] как асимптотическое выражение. Исходные предположения те же — независимость констант среды от температуры.

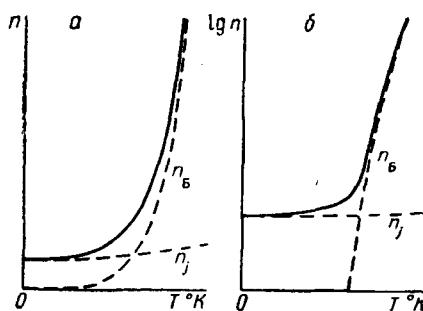


Рис. 1. Скорость кинетического процесса в облучаемом веществе: а — обычный масштаб, б — полулогарифмический

Окончательно запишем выражение для  $w_j(U)$ :

$$w_j(U) \approx 2 \cdot 10^{-2} j \frac{r_0^2}{\chi N_0} \frac{q^{1/2}}{U^{1/2}}. \quad (4)$$

Условие применимости формулы (3) (в рамках теории теплопроводности) — отсутствие перекрывания нагретых областей, т. е.  $w_j(U) \ll 1$ , выполняется для любых достижимых значений  $j$ .

Для случая прохождения сквозь среду быстрых электронов (комптоновского или фото-происхождения, когда первичным является  $\gamma$ -излучение) можно считать  $q \sim 10 \text{ эв}$ , а размеры области, где первоначально выделяется эта энергия,  $r_0 \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  (межатомное расстояние). Далее, приняв  $\chi = 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , а  $N_0 = 10^{23} \text{ г}^{-1}$  (для веществ со средним атомным весом 6), получим

$$w_j(U) \approx 0,5 \cdot 10^{-44} j U^{-1/2}. \quad (5)$$

Максимальное значение интенсивности облучения  $j$ , использовавшееся в работах [1, 2, 3], было  $5 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Задавшись значением энергии активации некоторого процесса  $U = 1 \text{ эв}$  (23 ккал/моль) и подставив эти данные в (5), получим:  $w_j = 10^{-18}$  (не зависит от температуры). Для того же значения  $U = 1 \text{ эв}$  получим  $w_B(T \approx 310^\circ \text{К}) \approx 10^{-16}$ , а  $w_B(T = 230^\circ \text{К}) \approx 10^{-20}$ .

Несмотря на то что формула (5) является по существу оценкой, мы можем сформулировать следующий вывод: излучение интенсивности  $5 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  на скорость процесса с энергией активации 23 ккал/моль влияет слабо при температурах  $310^\circ \text{К}$  и более высоких; наоборот, при температурах  $230^\circ \text{К}$  и более низких скорость этого процесса почти целиком определяется излучением. Для процесса с энергией активации  $U = 1,3 \text{ эв} = 30 \text{ ккал/моль}$  вместо этих температур будут фигурировать температуры  $410$  и  $300^\circ \text{К}$ .

Запишем теперь выражение (2) для скорости кинетического процесса в таком виде:

$$n = N_0 \Omega(T) [w_B(U) + w_j(U)] = N_0 \Omega(T) [e^{-U/kT} + A j U^{-1/2}],$$

где

$$A = \frac{r_0^2}{\chi N_0} 2 \cdot 10^{-2} \cdot w^{-2} q^{1/2}. \quad (6)$$

Корректный расчет процесса делокализации энергии возбуждения привел бы, конечно, к другому выражению для  $w_j(U)$ , но основные черты этой формулы — слабая зависимость  $w_j$  от  $U$  и наличие двух областей значений  $U/kT$ , в одной из которых  $w_j \ll w_B$ , а в другой —  $w_j \gg w_B$ , по-видимому, сохранились бы.

Оценка минимально возможной концентрации «горячих» молекул в облучаемом веществе может быть сделана так. Представим процесс делокализации первоначального возбуждения как процесс диффузии энергии. Максимально возможное значение коэффициента диффузии такого процесса оценим выражением  $r_0 f$ , где  $r_0$  — межатомное расстояние,  $f$  — частота колебаний атомов тела. (Это выражение получается из обычной формулы для коэффициента диффузии, если положить энергию активации процесса равной нулю.)

В случае отсутствия электронной теплопроводности можно считать это выражение равным коэффициенту температуропроводности вещества  $\chi$ . Обычное значение для  $\chi$  получится при подстановке величин  $r_0 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $f \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$  (частота тепловых колебаний). При оценке времени делокализации возбуждений с энергиями порядка 1 — 10 эв необходимо учесть, что величина  $f$  в этих случаях может принимать значительно

большие значения. Оценивая величину  $f$  как  $f \approx U/h$ , где  $h$  — постоянная Планка, получим, что при  $U = 1$  эв  $f \approx 3 \cdot 10^{14}$  и, следовательно,  $\chi \approx 10^{-1}$ . По-видимому, истинное значение коэффициента  $\chi$  для «температуры»  $\sim 1$  эв не может быть больше чем  $10^{-1}$ . Нами для оценки времени жизни возбуждений с энергией 1 эв принималось значение  $\chi = 10^{-3}$ . Таким образом, вычисленное значение  $w_j$  [см. (5)], если и превосходит истинное, то не больше, чем в несколько десятков раз.

Существует, однако, фактор, учет которого приведет к увеличению влияния излучения на скорость кинетического процесса по сравнению с даваемым формулой (6). Строго говоря, формулы (2) и (6) следовало бы писать в виде:

$$n = N_0 [\Omega_B w_B + \Omega_j w_j],$$

где  $\Omega_B$  и  $\Omega_j$  — факторы частоты, соответствующие различным, вообще говоря, температурам. По-видимому,  $\Omega_j$  как фактор частоты для процесса, идущего в области, нагретой излучением, может значительно превосходить  $\Omega_B$ . Оба неучтенные в формуле (6) фактора — роста температуропроводности и фактора частоты с температурой — по порядку величины компенсируют друг друга. Если считать, что в области, нагретой излучением до температуры  $T_j \sim U/k$ , температуропроводность  $\chi \sim (U/h)r_0^2$ , а фактор частоты  $\Omega_j \sim kT_j/h \sim U/h$ , то вместо формулы (6) получится<sup>1</sup>

$$n(U) = N_0 \frac{kT}{h} e^{-U/kT} + j2 \cdot w^{-2} q^{1/2} U^{-1/2}. \quad (7)$$

Численные результаты, получаемые на основании этой формулы при обычных температурах, близки к получаемым на основании формулы (6). При низких температурах появляется различие. Согласно формуле (6), скорость кинетического процесса стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Более правдоподобным кажется следствие формулы (7), согласно которой в условиях облучения кинетические процессы идут с конечной скоростью при сколь угодно низкой температуре<sup>2</sup>.

Для дальнейших расчетов и построения графиков мы будем пользоваться формулой (7). Численный коэффициент  $2 \cdot 10^{-2}$ , взятый из работы [9], мы сохраняем, хотя он, конечно, изменится, если решать задачу о делокализации энергий в веществе с учетом зависимости  $\chi$  от  $T$ .

**Релаксация механических напряжений.** На примере релаксации механических напряжений в материале, находящемся под облучением, можно выяснить основные черты кинетических процессов, протекающих в этих условиях.

Известно, что процесс релаксации механических напряжений в твердом теле представляет собой с молекулярной точки зрения последовательность перегруппировок частиц вещества (например, сегментов полимерных молекул), приводящих к уменьшению напряжения или к накоплению неупругой деформации. Каждый такой акт перегруппировки можно рассматривать как переход частиц через некоторый потенциальный барьер. Количество частиц вещества, преодолевающих такой барьер в течение

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что выражение для фактора частоты  $kT/h$ , вообще говоря, отличается от  $kT/h$ , принятого нами множителем вида  $a e^{\Delta S/k}$ , слабо зависящим от температуры (см., например, [7]). Этот множитель может быть близок к единице, но может иметь и совершенно другой порядок величины. Для многих конкретных моделей он может быть вычислен. В дальнейших выражениях он принят равным единице. Это означает, что абсолютная величина скорости кинетического процесса нами вычисляется с точностью до этого множителя (множитель может быть различным для больцмановского и радиационного членов формулы (7)).

<sup>2</sup> Формула (7) описывает простейшую модель. Оба слагаемых в реальном случае, и особенно при низких температурах, могут существенно отличаться от написанных.

1 сек., зависит от высоты барьера  $U_1$  и распределения частиц вещества по энергиям.

Будем считать, что оно определяется формулой (7). Осуществление  $n$  таких переходов в 1 г вещества приводит к падению напряжения в образце на величину  $\Delta\sigma = \sigma (n/N_0)$  (рассматривается образец, в котором поддерживается постоянная деформация). Отсюда падение напряжения в образце за время  $dt$  выразится так:

$$d\sigma = -\sigma \frac{n(U_1)}{N_0} dt. \quad (8)$$

При выводе этой формулы мы для простоты полагали, что величины всех барьеров равны  $U_1$  и не зависят от напряжения.

Влияние напряжения на высоту барьера можно, как известно, приближенно учесть, введя зависимость  $U_1 = U_0 - \gamma\sigma$ . Обобщая выражение (8) на случай произвольной зависимости деформации от времени, получим:

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{d\varepsilon}{dt} - \sigma \frac{n(U_1)}{N_0}. \quad (9)$$

Здесь  $G$  — модуль упругости материала,  $\varepsilon$  — деформация. Уравнение (8) получается отсюда при  $\varepsilon = \text{const}$ . Случай  $\sigma = \text{const}$  соответствует ползучести при постоянном напряжении. Подставляя в (9) выражение для  $n(U_1)$  из (7), получим при  $\sigma = \text{const}$ :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_B + \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)_j = \frac{\sigma}{G} \left[ \frac{kT}{h} e^{-U/kT} + \frac{j \cdot 2 \cdot 10^{-2} q^{2/3}}{N_0 (U - \gamma\sigma)^{7/3}} \right]. \quad (10)$$

Первое и второе слагаемые соответствуют обычной скорости ползучести  $(d\varepsilon/dt)_B$  и увеличению скорости ползучести в процессе облучения  $(d\varepsilon/dt)_j$ .

Задавшись значениями констант  $G$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$ , можно построить графики зависимостей  $d\varepsilon/dt$  и времени релаксации от температуры, напряжения и интенсивности облучения.

На рис. 2 и 3 изображены некоторые из этих зависимостей. Значения констант выбраны так:  $U_0 = 1 \text{ эв}$ ,  $\gamma = 10^{-21} \text{ см}^3$ .

На рис. 2 представлена зависимость от температуры времени релаксации  $\tau$ , определяемого из уравнения (8) (при очень малых напряжениях) выражением

$$\tau = \frac{N_0}{h} \frac{1}{(kT/h)e^{-U/kT} + j \cdot 2w^{-2}N_0^{-1}q^{2/3}U^{-4/3}}. \quad (11)$$

Аналогичное выражение получается и для времени релаксации системы, в которой протекает произвольный кинетический процесс (например, диффузия). На рис. 2 видны области сильного и слабого влияния излучения на время релаксации системы. Граница между этими областями передвигается в область высоких температур с ростом интенсивности облучения  $j$ .

На рис. 3 изображена зависимость скорости ползучести под облучением от температуры при разных напряжениях. По вертикальной оси отложены значения логарифма отношения скорости установившейся ползучести в  $\text{сек}^{-1}$  к величине упругой деформации. 1 —  $\sigma \rightarrow 0$ ; 2 —  $\sigma = 2 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ; 3 —  $\sigma = 4 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ; 1', 2' и 3' — соответственно те же значения напряжения, но интенсивность излучения равна нулю. Видно, что в области низких температур, когда скорость ползучести определяется в основном облучением, зависимость скорости ползучести от напряжения очень слабая. В области высоких температур, где роль излучения мала, наблюдается обычная экспоненциальная зависимость. Граница между областями передвигается в сторону низких температур с ростом напряжения. Качественно такие же закономерности наблюдаются на опыте (см. [2]).

**Влияние излучения на спектры времен релаксации.** До сих пор мы разбирали влияние поля излучения на материал, механические свойства которого описываются простейшей моделью, — одним релаксационным механизмом. В действительности, удовлетворительное описание обычно может быть получено только при использовании достаточно широкого непрерывного набора релаксационных механизмов. Легко обобщить полученные выше результаты на этот случай. Модель из бесконечного

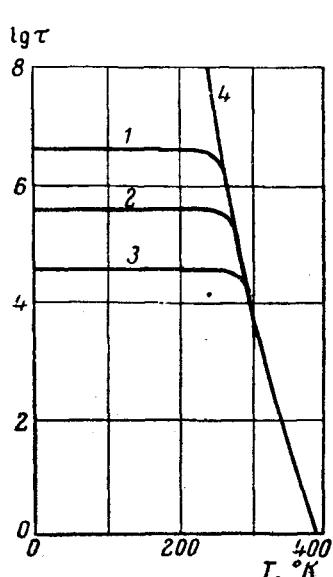


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от температуры при разных интенсивностях излучения.

1, 2, 3 — интенсивности  $5 \cdot 10^8$ ,  $5 \cdot 10^9$  и  $5 \cdot 10^{10}$  эрг.  
 $\cdot \text{сек}^{-1}$  соответственно; 4 — интенсивность равна нулю

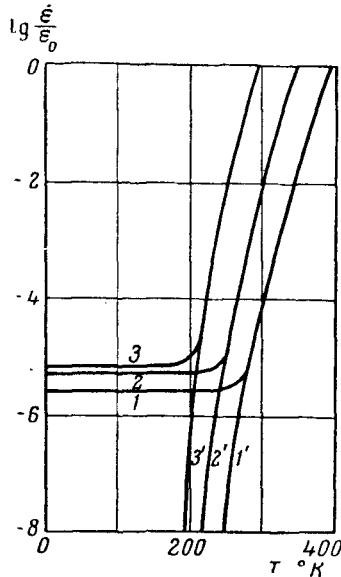


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от температуры при интенсивности излучения  $5 \cdot 10^8$  эрг  $\text{сек}^{-1}$  и разных напряжениях σ

числа параллельно соединенных максвелловских элементов может быть описана, как известно [11], функцией распределения модулей по временам релаксации. Запишем ее в виде  $F(v)$ , где  $v = 1/\tau$ . Разобранному выше случаю модели с одним релаксационным механизмом соответствует функция распределения вида  $F(v) = G_1 \delta(v - v_1)$ , где  $v_1 = v_0 e^{-U_1/kT}$ , а  $\delta(v - v_1)$  — дельта-функция. Действие излучения сводится к увеличению частоты релаксации  $v_1$  на величину  $\Delta(U_1) = j \cdot 2 \cdot 10^{-2} N^{-1} q^{1/2} U^{-1/2}$ . Функция распределения облучаемого материала приобретает вид

$$F_j(v) = G_1 \delta(v - v_1 - \Delta(U_1)) = F(v - \Delta(U_1)).$$

Очевидно, что и для произвольного набора релаксационных механизмов с одинаковыми энергиями активации  $U_1$ <sup>1</sup> функция распределения имеет вид

$$F_j(v) = F(v - \Delta(U_1)). \quad (12)$$

Из общего уравнения, описывающего поведение материала с набором времен релаксации

$$\sigma(t) = \int_0^\infty F(v) dv \int_{-\infty}^t \frac{dv}{dt'}(t') e^{v(t'-t)} dt' \quad (13)$$

<sup>1</sup> Наборами такого вида удобно пользоваться для приближенного анализа экспериментальных данных [11].

легко получаются выражения для различных механических характеристик.

а) Для ядра интегрального уравнения Больцмана получим:

$$\Phi(t - t') = \int_0^\infty dv F(v) e^{(t'-t)v}. \quad (14)$$

При описании облучаемого материала  $F(v)$  заменяется на  $F_j(v) = F(v - \Delta)$ . Поскольку рассматривается набор с одинаковыми энергиями активации,  $\Delta$  не зависит от  $v$ . Подставляя в интеграл (14) выражение для  $F_j(v)$  и заменяя переменные  $v - \Delta = \mu$ , получим

$$\begin{aligned} \Phi_j(t - t') &= \int_0^\infty dv F(v - \Delta) e^{(t'-t)v} = \\ &= \int_0^\infty d\mu F(\mu) e^{(t'-t)(\mu + \Delta)} = e^{(t'-t)\Delta} \int_0^\infty d\mu F(\mu) e^{(t'-t)\mu}. \end{aligned}$$

Окончательно

$$\Phi_j(t - t') = e^{-(t-t')\Delta} \Phi(t - t'). \quad (15)$$

(Мы воспользовались тем, что  $F(v) = 0$  для  $v < 0$ .)

б) Для релаксации напряжений при постоянной деформации, аналогично, получим

$$\sigma_j(t) = e^{-t\Delta} \sigma(t). \quad (16)$$

в) Из интегрального уравнения Больцмана

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' \frac{d\sigma(t')}{dt'} \Phi(t - t').$$

При  $\epsilon(t') = \epsilon_0 e^{j\omega t'}$  получается следующее выражение для комплексного динамического модуля материала в обычных условиях:

$$G(\omega) = i\omega \int_0^\infty dx \Phi(x) e^{-i\omega x} \quad (17)$$

и в условиях облучения

$$G_j(\omega) = i\omega \int_0^\infty dx \Phi_j(x) e^{-i\omega x} = i\omega \int_0^\infty dx e^{-x\Delta} \Phi(x) e^{-i\omega x}.$$

Или

$$G_j(\omega) = \frac{G(\omega - i\Delta)}{1 - i \frac{\Delta}{\omega}}. \quad (18)^1$$

В частном случае одного релаксационного механизма имеем:

$$F(v) = G_1 \delta(v - v_1); \quad G(\omega) = \frac{G_1}{1 - i \frac{v_1}{\omega}}; \quad G_j(\omega) = \frac{G_1}{1 - i \frac{v_1 + \Delta}{\omega}}.$$

Отсюда тангенс угла механических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{Im} G(\omega)}{\operatorname{Re} G(\omega)} = \frac{v_1}{\omega},$$

<sup>1</sup> Сходные выражения получаются и для комплексной диэлектрической проницаемости вещества.

а в условиях облучения

$$(\operatorname{tg} \delta)_j = \frac{\nu_1 + \Delta}{\omega} = \operatorname{tg} \delta + \frac{\Delta}{\omega}. \quad (19)$$

Аналогичные расчеты могут быть проделаны и для модели, состоящей из бесконечного числа последовательно соединенных элементов Кельвина.

Из полученных формул можно сделать следующие общие выводы (для материала с набором релаксационных механизмов, обладающих одинаковыми энергиями активации).

1. Наложение поля излучения изменяет функцию распределения времен релаксации (сдвигает ее в сторону больших частот релаксации  $\nu$ ).

2. Такое изменение функции распределения не может быть получено просто нагревом материала (кроме случая одного релаксационного механизма), так как при нагревании материала от температуры  $T_1$  до  $T_2$  функция распределения преобразуется по формуле

$$F(\nu, T_2) = \frac{1}{\alpha_{12}} F\left(\frac{\nu}{\alpha_{12}}, T_1\right),$$

где

$$\alpha_{12} = e^{\frac{U}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Можно показать также, что влияние излучения на температуру стеклования  $T_c$  будет (при достижимых интенсивностях облучения) ничтожным.

**Другие кинетические процессы. Заключение.** Представления о термической активации кинетических процессов излучением могут быть применены и в проблеме долговечности материалов под нагрузкой.

Если в соответствии с работами Журкова и его сотрудников (см. [10]) рассматривать процесс разрушения как кинетический, то его скорость будет увеличена облучением, как это следует из формулы (7).

Долговечность материала, находящегося под нагрузкой в поле излучения, будет выражаться в этом случае так:

$$\tau_{\text{разр}}(\sigma) = \frac{B}{\frac{kT}{h} e^{-U/kT} + j \cdot 2 \cdot 10^{-2} N_0^{-1} q^{2/3} U^{-1/3}}, \quad (20)$$

где  $U = U_0 - \gamma\sigma$ ;  $B \frac{h}{kT} e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$  — обычное выражение для долговечности при  $j = 0$ . Сокращению долговечности материала соответствует некоторое обратимое снижение предела его прочности при растяжении с постоянной скоростью в процессе облучения. Этот эффект наблюдался на полиметилметакрилате (см. [2]). Прямые измерения долговечности в условиях облучения возможны при наличии методики, позволяющей измерять малые значения времени жизни, так как при больших интенсивностях облучения (десятки тысяч рад в секунду) во многих материалах за несколько минут могут накапливаться сильные необратимые изменения строения и механических свойств, которые замаскируют обратимые эффекты.

Изложенные выше представления применимы к другим кинетическим процессам: диэлектрической поляризации, многим химическим реакциям, диффузии<sup>1</sup>. Нужно, однако, помнить, что при изложении мы исходили из применимости эйринговской схемы вычисления скоростей кинетических процессов к твердым телам. Известно, что это строго не обосновано. Соответственно и выводы носят сугубо качественный характер. Несомненно, однако, следующее. Радиационная добавка к скорости кинети-

<sup>1</sup> Изменение коэффициента диффузии в металлах под облучением вычислено в работе [12].

ческого процесса уменьшается с ростом энергии активации процесса, но собственная скорость процесса (без излучения) при этом уменьшается значительно быстрее. Соответственно, эффект ускорения кинетических процессов излучением становится заметнее при больших энергиях активации (или при низких температурах).

При действии излучения на металлы количество атомов решетки, обладающих (вследствие поглощения энергии излучения) высокой энергией, оказывается на несколько порядков меньше, чем в случае диэлектриков, из-за большой теплопроводности металлов.

Облучение может ускорить реакции, происходящие со свободными радикалами, рожденными этим же облучением. Известно, что некоторые радикалы, получающиеся вследствие облучения полимеров при  $T = 77^{\circ}\text{K}$ , стабильны при этой температуре (времена жизни исчисляются месяцами) (см. [13] и [14]). Следовательно, концентрация свободных радикалов будет в процессе облучения долгое время расти пропорционально длительности облучения. Однако при очень больших интенсивностях облучения времена жизни рождаемых облучением радикалов могут уменьшиться при той же температуре до часов или минут, что приведет к установлению стационарной концентрации радикалов за времена этого порядка. При дальнейшем увеличении интенсивности облучения стационарная концентрация радикалов увеличится очень мало. Вслед за прекращением облучения времена жизни радикалов вырастут до обычных, и их концентрация будет спадать медленно или даже практически оставаться постоянной. По-видимому, так можно объяснить наблюдавшиеся Бубеном и Воеводским с сотрудниками [14] явления насыщения концентрации радикалов в некоторых веществах при облучении мощным электронным пучком при отсутствии спада концентрации после прекращения облучения.

Автор приносит глубокую благодарность Ю. С. Лазуркину за постоянные обсуждения работы и ценные советы.

## Выводы

1. Обсуждается возможность ускорения кинетических процессов облучением в духе теории абсолютных скоростей реакций с учетом, что в облучаемом веществе имеется повышенная концентрация «горячих» молекул.

2. Выводятся формулы, описывающие обратимые изменения механических релаксационных свойств материала под облучением.

Поступила в редакцию  
15 X 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский и В. И. Коzin, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.
2. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Коzin, Высокомолек. соед., 2, 103, 1960.
3. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин и М. Б. Фивейский. Высокомолек. соед., 2, 110, 1960.
4. G. J. Dienes, A. C. Damask, A. conf., 15, 612, 1958.
5. С. Мейбург, В. Лорен, Действие излучений на полупроводники и изоляторы, Изд. ин. лит., М., 1954, стр. 123.
6. Г. Я. Ваильев, А. Ф. Усатый, Ю. С. Лазуркин, А. А. Марков, Докл. АН СССР, 125, 1219, 1959.
7. Г. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйрииг, Теория абсолютных скоростей реакций. Изд. ин. лит., М., 1948.
8. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Изд. АН БССР, Минск, 1955.
9. И. М. Лифшиц, Докл. АН СССР, 109, 1109, 1956.
10. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Ж. техн. физ., 28, 1719, 1958.
11. D. Teg Haag, Physica, 12, 719, 1950.

12. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, Л. В. Танатаров, Атомная энергия, 6, 391, 1959.
  13. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов и др., Докл АН СССР, 122, 1053, 1958.
  14. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин и др., Высокомолек. соед., 1, 1182, 1929.
- 

## KINETIC PROCESSES IN IRRADIATED SUBSTANCES

*M. A. Mokulskii*

### S u m m a r y

A theoretical treatment has been presented of the previously proposed mechanism for the acceleration of kinetic processes by irradiation. It is believed that the anomalously large number of «hot» atoms in the irradiated substance is the probable cause of the acceleration. The possible concentration of the «hot» atoms has been estimated. The effect of temperature, of stress, and of radiation intensity on the rate of kinetic processes has been studied on the example of mechanical stress relaxation. Formulas have been derived for the change in the time spectrum of relaxation, in the dynamic modulus and in other properties of a body subjected to the action of a radiation field.

---