



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.056>

УДК 539.1.04,536-3

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко,
К. В. Тарадій

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: thegreattheory@gmail.com

Зміна ентропії рідинної системи під дією радіаційного опромінення

Проведено теоретичне дослідження впливу радіаційного опромінення на особливості структурних характеристик рідинних систем із застосуванням фундаментальних рівнянь Боголюбова, які було записано для випадку стаціонарного стану. Стан рідини під опроміненням, який є нерівноважним, розглядався як збурення рівноважного. Одержано динамічні представлення, що дозволяють обчислити зміну ентропії внаслідок дії на систему радіаційного опромінювання. Оскільки вказаний нерівноважний стан характеризується збуренням розподілом за імпульсами, то було отримано систему інтегро-диференціальних рівнянь для визначення структурної характеристики рідинних систем — бінарної функції розподілу.

Ключові слова: ентропія, радіаційне опромінення, рідинні системи, структура рідини.

Створення ядерних енергетичних установок четвертого покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики й радіаційного матеріалознавства. Насамперед, це зумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів нового покоління займають рідкосольові ядерні реактори (MSR), паливом для яких є радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента (урану або плутонію) із фтором, розчинені в розплаві неорганічних солей (Li, Na, KF й ін.) [1]. В MSR тепло генерується безпосередньо в розплавленій солі, яка водночас є і паливом, і теплоносієм, тому важливо детально дослідити особливості процесів теплопередачі та інших процесів переносу в таких системах як у штатних, так і нештатних режимах роботи реактора, адже одною з головних переваг таких систем повинна бути повільна реакція на зростання їх температури. Також важливо знати тиск парів розплавлених солей та їх радіаційну стабільність.

© Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадій, 2016

Окрім того, на практиці радіаційному опроміненню піддаються різні біологічні системи. Протягом багатьох років вивчається вплив іонізуючого опромінення як на живі організми, так і на їх тканини, клітини тощо. Проте в таких дослідженнях не приділяється достатньої уваги впливу радіаційного опромінення саме на рідини, які містяться в біологічних об'єктах, хоча цей вплив може бути суттєвим.

Саме тому в останні десятиліття проведено значну кількість досліджень, присвячених вивченню впливу радіаційного опромінення на фізичні системи, що знаходяться в різних агрегатних станах [2–5]. У більшості робіт, в яких розглядається наслідок такого впливу, вивчаються утворення дефектів у кристалічному стані речовини. Разом з тим, кількість робіт, присвячена зміні структури та термодинамічних параметрів речовини в рідкому стані, є незначною. Крім того, в останні роки з'явилися дослідження, присвячені не лише вивченню утворення радіаційних дефектів на поверхні розділу “тверде тіло–рідина”, але й впливу опромінення на фазові переходи рідина–пара [6].

Наслідком впливу радіаційного опромінення на однокомпонентну рідинну систему є як утворення в ній нових компонентів, так і зміна кінетичної частини функції розподілу Гіббса, а саме — її відхилення від вигляду рівноважного розподілу Максвелла. Навіть за відсутності зміни потенціалу міжмолекулярної взаємодії у системі, тобто при врахуванні лише внеску суто ентропійного ефекту, зміни макроскопічних параметрів в рідинній системі можуть бути значними. В свою чергу, врахування енергетичних внесків до зміни макроскопічних характеристик системи може призводити до ще більшої зміни макроскопічних параметрів системи [1].

Радіаційне опромінення рідинного середовища зумовлює помітні зміни його рівноважних термодинамічних властивостей. Як відомо, термодинамічні властивості речовини пов'язані з їх структурними властивостями. Внаслідок радіаційного опромінення в рідинах порушується термодинамічна рівновага і відбувається перебудова структури рідини. Відновлення рівноважної структури в рідинах супроводжується різноманітними релаксаційними процесами, головним чином, структурною релаксацією. Рівноважні та нерівноважні властивості рідини значною мірою залежать від характеристик цих релаксаційних процесів. Проте питання детального аналізу релаксаційних процесів та визначення їх внеску в динамічні значення термодинамічних параметрів залишається відкритим.

Стан рідинної системи, яка знаходиться під опроміненням, не є рівноважним, внаслідок того, що радіаційне опромінення викликає систематичне відхилення від рівноваги. В рамках запропонованого підходу розглянемо випадок, коли двофазна система (наприклад, рідина та її насичена пара), що знаходилась в стані термодинамічної рівноваги з певною температурою, тиском та кількістю частинок, зазнала впливу радіаційного опромінення від джерела постійної потужності. Через проміжок часу порядку середнього часу між зіткненнями структурних елементів (або характерного часу взаємодії в рідинах) відбувається хаотизація системи, функція розподілу частинок за швидкостями буде мати практично стаціонарний вигляд, і подальша еволюція системи визначається виключно часовою залежністю температури, тиску та потужності джерела випромінювання, яким би не був початковий розподіл молекул у фазовому просторі. Згідно з теоремою Пригожина про стаціонарний стан, в такому випадку система перейде в стан із мінімумом виробництва ентропії [7]. В області стійкості термодинамічної гілки, використовуючи гіпотезу про існування локальної рівноваги, можливо однозначно ввести локальні термодинамічні функції і розглядати фазові переходи в рамках термодинаміки рівноважних процесів.

Відомо, що макроскопічні характеристики термодинамічної системи можна отримати шляхом усереднення відповідних мікроскопічних величин. Застосовуючи підхід, запропонований І. З. Фішером [8] для рідини, встановимо явний вигляд виразу такого типу для ентропії у випадку рідинних систем. Для цього розглянемо мікроскопічну величину, яка є адитивною симетричною величиною S -го порядку, тобто її можна представити у вигляді:

$$A_s = \sum_{i=1}^{C_N^s} \hat{P}_i^N A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (1)$$

де \hat{P}_i^N — оператор перестановок групи, що містить i частинок з усіх N частинок.

В загальному випадку відповідна макроскопічна характеристика системи $\langle A_s \rangle$ може бути обчислена за допомогою функції розподілу Гіббса канонічного ансамблю $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$:

$$\begin{aligned} \langle A_s \rangle &= \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \sum_{i=1}^{C_N^s} (P_N^s)_i A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) \times \\ &\times f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N). \end{aligned} \quad (2)$$

Для будь-якої статистичної системи в довільному ансамблі ентропія за Гіббсом може бути визначена через відповідну функцію розподілу $f(\Gamma)$:

$$S = -k \langle \ln f(\Gamma) \rangle. \quad (3)$$

Не обмежуючи загальності, розглянемо систему у рамках канонічного ансамблю. За допомогою N -частинкової функції розподілу вираз (3) можна переписати у наступному вигляді [3]:

$$S - S_0 = -k \langle \ln F_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle, \quad (4)$$

де S_0 — ентропія ідеального газу.

Представлення виразу (2), в свою чергу, поділяються на дві групи: на ті, що представляються адитивною симетричною величиною фіксованого порядку, і на ті, що представляються нескінченним рядом з таких величин. Ентропія належить саме до величин другого типу. Вираз (4) у такому вигляді не є придатним для обчислення ентропії з двох причин: по-перше, обчислення молекулярних функцій розподілу вищих порядків за допомогою ланцюга рівнянь Боголюбова становить велику обчислювальну складність і, по-друге, встановити вигляд молекулярної функції розподілу системи порядку кількості частинок у системі принципово неможливо. Тому ряд для визначення ентропії необхідно обривати на кореляційній функції певного порядку, обгрунтовуючи цей обрив наочними фізичними критеріями. Саме для цього, за Фішером вводиться поняття кореляційного потенціалу Ψ_S [2], так як Ψ_S у контексті задачі має більш зрозумілу інтерпретацію і фізичний зміст виразу для ентропії у такому випадку є більш наочним:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{r}_1) &= -kT \ln F_1(\vec{r}_1), \\ \Psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -kT \ln \left[\frac{F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)} \right], \\ \Psi_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= -kT \ln \frac{F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)F_1(\vec{r}_3)}{F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3)F_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Розв'язавши цю систему рівнянь, відносно $\ln F_i$ можна одержати:

$$-kT \ln F_N = \sum_{i=1}^N \Psi_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j}^N \Psi_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^N \Psi_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (6)$$

що дозволяє записати вираз для ентропії у вигляді:

$$S = S_0 + \left\langle \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \sum_i^{C_N^j} (\hat{P}_j^N)_i \Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j) \right\rangle, \quad (7)$$

або, враховуючи (5), після усереднення, для ентропії рідинної системи остаточно отримуємо:

$$S = S_0 + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N \frac{C_N^j}{V^j} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_j F_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j). \quad (8)$$

Слід зазначити, що одержані для ентропії вирази, в свою чергу, складно узагальнити на багатокомпонентну систему. Не обмежуючи загальності, розглянемо випадок бінарного розчину в рамках канонічного ансамблю. Тоді кореляційні потенціали вводяться аналогічним чином:

$$\begin{aligned} -kT \ln F_1^a(\vec{r}) &= \Psi_1^a(\vec{r}), \\ -kT \ln F_1^b(\vec{r}) &= \Psi_1^b(\vec{r}), \\ -kT \ln F_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) &= \Psi_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^b(\vec{r}_1), \\ -kT \ln F_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_2), \\ -kT \ln F_2^{bb}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi_2^{bb}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_1^b(\vec{r}_1) + \Psi_1^b(\vec{r}_2), \\ -kT \ln F_3^{aab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1) &= \Psi_3^{aab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1) + \Psi_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \\ &+ \Psi_2^{ab}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_2) + \Psi_1^b(\vec{r}_3), \end{aligned} \quad (9)$$

де F_N — кореляційна функція, що містить N_1 аргументів — координат частинок першого сорту і N_2 — другого сорту. Очевидно, що така функція не розпадається на комбінацію функцій F_{N_1} і F_{N_2} . Введені кореляційні потенціали $\Psi^{\alpha\beta\gamma}$ позначають взаємодії в групі частинок, що складається з частинок різних сортів.

Розв'язуючи систему рівнянь (9) відносно Ψ , можна одержати вирази для кореляційних потенціалів:

$$\begin{aligned} -kT \ln F_1^a(\vec{r}) &= \Psi_1^a(\vec{r}), \\ -kT \ln F_1^b(\vec{r}) &= \Psi_1^b(\vec{r}), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} -kT \ln F_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) &= \Psi_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^b(\vec{r}_1), \\ -kT \ln F_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_2), \\ -kT \ln F_2^{bb}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi_2^{bb}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_1^b(\vec{r}_1) + \Psi_1^b(\vec{r}_2), \\ -kT \ln F_3^{aab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1) &= \Psi_3^{aab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1) + \Psi_2^{aa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi_2^{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \\ &+ \Psi_2^{ab}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_1) + \Psi_1^a(\vec{r}_2) + \Psi_1^b(\vec{r}_3). \end{aligned} \quad (11)$$

Отже, для обчислення макроскопічного значення ентропії багатокомпонентної системи необхідно провести усереднення такого виразу з “мішаними” кореляційними функціями багатокомпонентної системи.

Порівнюючи вирази для ентропії однокомпонентної рідинної системи (8) з урахуванням (5) та вираз для ентропії рідинної системи (8) з урахуванням (10) та (11), можна одержати величину зміщення ентропії.

Таким чином, запропонований статистико-механічний підхід дає можливість обчислювати зміну ентропії системи внаслідок появи у системі нових компонентів, а також здійснювати обрив одержаних нескінченних рядів, обриваючи ланцюг ББГКІ на певному порядку за густиною i , відповідно, ряд за кореляційними потенціалами для ентропії.

Як було зазначено раніше, дія радіаційного опромінення на термодинамічну однокомпонентну систему також зумовлює до зміни імпульсної частини функції розподілу системи.

Під дією радіаційного опромінення конденсована система переходить в нерівноважний стан. Це зокрема пов’язано з тим, що радіаційне опромінення порушує розподіл Максвелла за швидкостями. Це, в свою чергу, призводить до зменшення ентропії системи, що з точки зору теорії інформації, відповідає збільшенню можливої кількості інформації, закодованої у мікроскопічному стані системи. Зрештою, через певний проміжок часу в результаті процесів структурної релаксації система приходить до стаціонарного стану. При цьому в системі відбувається внутрішнє виробництво ентропії, яке дорівнює зменшенню ентропії в результаті процесів опромінення.

Для теоретичного розв’язання даної задачі буде застосовано фундаментальний метод кінетичних рівнянь Боголюбова. З цією метою використаємо друге рівняння ланцюжка Боголюбова для нерівноважної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$, яка залежить від просторових координат \vec{r}_1, \vec{r}_2 , імпульсів \vec{p}_1, \vec{p}_2 та часу t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial t} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_1} \frac{\vec{p}_1}{m_0} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_2} \frac{\vec{p}_2}{m_0} - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} = \\ = \rho \int \left[\frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_2} \right] d\vec{r}_3 d\vec{p}_3, \end{aligned} \quad (12)$$

де $F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, t)$ — нерівноважна потрійна функція розподілу, яка залежить від просторових координат $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$, імпульсів $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3$ та часу t , $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенціал взаємодії структурних елементів, які знаходяться в точках \vec{r}_i, \vec{r}_j відповідно, $\rho = N/V$ — чисельна густина рідини, m_0 — маса структурного елемента.

Очевидно, що в рівноважному випадку рівняння (12) повинно зводитись до відомого рівняння для рівноважної парної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, за допомогою якої обчислюються рівноважні термодинамічні властивості конденсованої системи. Дійсно, в рівноважному випадку функцію $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$ можна подати у вигляді добутку парної функції розподілу за координатами $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ та парної функції розподілу за імпульсами $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$. При цьому очевидно, що $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2)$, де $f_1(\vec{p})$ має вигляд функції розподілу Максвелла за імпульсами, диференціальне рівняння для якої має вигляд

$$\frac{df_1}{d\vec{p}} + \frac{\vec{p}}{m_0 kT} f_1 = 0. \quad (13)$$

Зауважимо, що умовою рівноваги в даному випадку є не лише умова $\partial F_2 / \partial t = 0$, але й умова (13).

Для доведення цього використаємо рівняння (12) у рівноважному випадку, тобто коли $\partial F_2/\partial t = 0$, та два рівняння ланцюжка ББГКІ для функцій $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$\frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\rho}{kT} \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0, \quad (14)$$

$$\frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} + \frac{1}{kT} g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\rho}{kT} \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0. \quad (15)$$

Помножимо рівняння (14) на $(\vec{p}_1/m_0)f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$, а рівняння (15) на $(\vec{p}_2/m_0)f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та додамо їх, врахувавши, що $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = \int d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$. В результаті отримаємо наступне рівняння

$$\begin{aligned} & \frac{f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{m_0} \left(\vec{p}_1 \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} \right) + \\ & + \frac{f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{m_0 kT} \left(\vec{p}_1 \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{p}_2 \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} \right) - \\ & - \frac{\rho(\vec{p}_1 + \vec{p}_2)}{m_0 kT} \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3) g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_3} = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Отримане рівняння (16) з урахуванням факторизації рівноважних функцій $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та $f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$, а також диференціального рівняння (13), збігається з рівнянням (12) у випадку $\partial F_2/\partial t = 0$ (рівноважна система).

Розглянемо рідинну систему, що знаходиться під дією радіаційного опромінювання від джерела з постійною потужністю. В цьому випадку система стає нерівноважною, тобто розподіл Максвелла за імпульсами змінюється на інший розподіл, який визначається енергетичним спектром радіаційного опромінення. Зрозуміло, що в загальному випадку для цього розподілу співвідношення (13) не виконується. З часом, завдяки сталій величині флюенсу радіаційного випромінювання, система переходить до стаціонарного стану, в якому похідна $\partial F_2/\partial t$ дорівнює нулю. Разом з тим такий стаціонарний стан не є рівноважним, тому для системи в цьому стані існує виробництво ентропії. При цьому зовнішнє радіаційне опромінення привносить до системи відповідну від'ємну ентропію, тому, звичайно, згідно з принципом Ле Шател'є-Брауна, в системі повинні відбуватися структурні зміни, які забезпечують це виробництво ентропії. Ці структурні зміни повинні мати своє відображення в термінах парної функції розподілу $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Легко зрозуміти, що у випадку стаціонарного стану рівняння (12) перетворюється в суму двох рівнянь, кожне з яких є рівнянням ланцюжка ББГКІ у випадку нерівноважного стану:

$$\begin{aligned} & \frac{\vec{p}_1}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \\ & - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\vec{p}_2}{m_0} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} - \\ & - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Інтегруючи будь-яке з цих рівнянь, наприклад (17), за \vec{p}_1 та \vec{p}_2 , та враховуючи співвідношення $\int d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3) = f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$, отримуємо модифіковане рівняння БГКІ у випадку нерівноважного стаціонарного стану, яке можна записати, ввівши ефективну температуру стаціонарного стану T_{ref} , у вигляді:

$$kT_{\text{ref}} \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} + \rho \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \quad (19)$$

де kT_{ref} визначається співвідношенням [1]:

$$kT_{\text{ref}} = - \frac{\int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\vec{p}_1}{m} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1}}. \quad (20)$$

Вираз (20) дозволяє визначити ефективну температуру системи під опроміненням в загальному випадку. Разом з тим у випадку, коли джерела випромінювання неперервно і рівномірно розподілені в об'ємі системи, функції розподілу $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ та $f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)$ стають парними функціями своїх аргументів. Тоді визначення ефективної температури за допомогою формули (20) призводить до невизначеності типу $\frac{0}{0}$. З метою обчислення температури в цьому випадку, розглянемо наступну процедуру. Спочатку у виразі (20) обчислимо інтеграл за \vec{p}_2 , використовуючи можливість факторизації функції розподілу за імпульсами $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$:

$$kT_{\text{ref}} \frac{\partial f_1(\vec{p}_1)}{\partial \vec{p}_1} = - \frac{\vec{p}_1}{m_0} f_1(\vec{p}_1), \quad (21)$$

де $f_1(\vec{p})$ — унарна функція розподілу за імпульсами. Беручи до уваги, що $f_1(\vec{p})$ — парна функція від \vec{p} , тобто $f_1(\vec{p}) = \psi(p^2)$, і, відповідно, $\partial f_1(\vec{p}) / \partial \vec{p}_1 = 2\vec{p}\psi'(p^2)$, після інтегрування за \vec{p}_1 отримуємо вираз, у якому не виникає згаданої вище невизначеності:

$$kT_{\text{ref}} = - \frac{1}{2m} \frac{\int d\vec{p}_1 \psi(p_1^2)}{\int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2)} = - \left(2m \int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2) \right)^{-1}. \quad (22)$$

Очевидно, що у випадку, коли $\psi(p^2)$ відповідає розподілу Максвелла за імпульсами, $kT_{\text{ref}} = kT$.

Таким чином, у стаціонарному стані структурні характеристики системи, що знаходиться під опроміненням від джерела з постійною потужністю, описуються фундаментальними інтегро-диференціальними рівняннями статистичної рівноважної теорії рідин при ефективній температурі T_{ref} , яка в загальному випадку визначається виразом (20), а у випадку просторо-однорідного радіаційного опромінення сталої потужності — виразом (22).

Таким чином, отримані результати дозволяють зробити наступні висновки.

Дія радіаційного опромінення на рідинну систему зумовлює до зменшення кофігураційної ентропії, що в свою чергу викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідкої системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз.

Задача знаходження парної функції розподілу в однокомпонентній рідині в стаціонарному стані зводиться до розв'язку одного інтегро-диференціального рівняння, яке дає змогу

описати зміну структурних характеристик рідини у випадку, коли відома інформація щодо зміни функції розподілу Максвелла за швидкостями під дією радіаційного опромінення.

У стаціонарному стані структурні характеристики системи, що знаходиться під опромінюванням від джерела з постійною потужністю, описуються фундаментальними інтегро-диференціальними рівняннями статистичної рівноважної теорії рідин при ефективній температурі T_{ref} .

Цитована література

1. Новиков В. М., Игнатъев В. В., Федулов В. И., Чередников В. Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 192 с.
2. Draganizh I. G. Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature // Radiat. Phys. and Chem. – 2005. – **72**, No 2. – P. 181–186.
3. Pálfi T., Wojnárovits L., Takács E. Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: Concentration dependence // Radiat. Phys. and Chem. – 2010. – **79**, No 11. – P. 1154–1158.
4. Trachenko K. O., Dove M. T., Salje E. K. H. Atomistic modelling of radiation damage in zircon // J. Phys.: Condensed Matter. – 2001. – **13**, No 9. – P. 1947–1960.
5. Trachenko K. et al. Radiation damage effects and percolation theory // J. Phys.: Condensed Matter. – 2004. – **16**, No 27. – P. S2623–S2631.
6. Brazhkin V. V. et al. Widom line for the liquid-gas transition in Lennard-Jones system // The J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**, No 48. – P. 14112–14115.
7. Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. – New York: Intersci., 1962. – 148 p.
8. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. – Москва: Физматгиз, 1961. – 288 с.

References

1. Novikov V. M., Ignatiev V. V., Fedulov V. I., Cherednikov V. N. Zhidkosolevye NPP: perspektivy i problemy, Moscow: Energoatomizdat, 1990 (in Russian).
2. Draganizh I. G. Radiation Physics and Chemistry, 2005, **72**, No 2: 181–186.
3. Pálfi T., Wojnárovits L., Takács E. Radiation Physics and Chemistry, 2010, **79**, No 11: 1154–1158.
4. Trachenko K. O., Dove M. T., Salje E. K. H. J. Phys.: Condensed Matter, 2001, **13**, No 9: 1947–1960.
5. Trachenko K. et al. J. Phys.: Condensed Matter, 2004, **16**, No 27: S2623–S2631.
6. Brazhkin V. V. et al. The J. Phys. Chem. B, 2011, **115**, No 48: 14112–14115.
7. Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes, New York: N. E. S. Interscience Publishers, 1962.
8. Fisher I. Z. Statisticheskaja teorija zhidkостей, Moscow: Fizmatgiz, 1961 (in Russian).

Надійшло до редакції 21.01.2016

Академик НАН України Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадий

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: thegreattheory@gmail.com

Изменение энтропии жидкостной системы под действием радиационного излучения

Проведено теоретическое исследование влияния радиационного излучения на особенности структурных характеристик жидкостных систем с использованием фундаментальных уравнений Боголюбова, которые были записаны для случая стационарного состояния. Состояния жидкости под излучением, которое является неравновесным, рассматривалось как возмущение равновесного. Получены динамические представления, которые позволяют

вычислить изменение энтропии вследствие действия на систему радиационного излучения. Так как указанное неравновесное состояние характеризуется возмущенным распределением по импульсам, было получено систему интегро-дифференциальных уравнений для определения структурной характеристики жидкостных систем — бинарной функции распределения.

Ключевые слова: энтропия, радиационное излучение, жидкостные системы, структура жидкости.

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko, K. V. Taradiy**

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: thegreattheory@gmail.com

Entropy change of a liquid system under the influence of radiation emission

The influence of radiation emission on the structure features of liquid systems is studied by means of the fundamental Bogolyubov chain of equations for the case of stationary state. The non-equilibrium state of the liquid under the influence of radiation is regarded as the excitation of the equilibrium state. The dynamical representations which allow one to evaluate the entropy change due to the radiation emission influence are obtained. Since the mentioned non-equilibrium state is characterized by the perturbed distribution over momenta, the system of integro-differential equations for the evaluation of the pair distribution function is obtained.

Keywords: entropy, radiation emission, liquid systems, liquid structure.