

УДК: 536, 539.1

Власенко Т.С.¹, аспірант,
Сисоєв В.М.¹, д.ф.м.н., проф.,
Гаврюшенко Д.А.¹, д.ф.м.н., проф..

Зміна структурних характеристик рідинної системи під дією опромінення.

Проведено теоретичне дослідження можливості використання рівноважної термодинаміки для опису стаціонарних нерівноважних станів систем. Розглядається вплив радіаційного опромінення на особливості структурних характеристик рідинних систем. Показано, що можна використовувати формалізм рівноважної термодинаміки для опису нерівноважних систем шляхом введення ефективної температури.

Ключові слова: *радіаційне опромінення, конденсоване середовище, парна функція розподілу, інтегро-диференціальні рівняння Боголюбова.*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: sonychko@bigmir.net

T.S. Vlasenko¹, PhD student,
V.M. Sysoev¹, Dr. Sci., Prof.,
D.A. Gavrushenko¹, Dr. Sci., Prof..

Changes in the liquids structural characteristics under the irradiation

A theoretical study of the possibility of using equilibrium thermodynamics to describe the stationary equilibrium states of systems was conducted. The influence of radiation on the feature of the structural characteristics of liquid systems is studied. It is shown that one can use the formalism of equilibrium thermodynamics to describe nonequilibrium systems by introducing an effective temperature.

Key Words: *radiation emission, condensed matter, the pair distribution function, Bogoliubov integro-differential equation.*

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: sonychko@bigmir.net

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

У рамках термодинаміки нерівноважних процесів опис релаксаційних явищ після радіаційного опромінення тісно пов'язано з розглядом хімічних реакцій, а також реакцій збудження молекул після радіаційного опромінення. В системі під опроміненням будуть постійно відбуватися процеси радіолізу та зворотні до нього. При цьому, навіть в такій однорідній багатокомпонентній системі, в якій може проходити тільки одна хімічна реакція, відбувається виробництво ентропії. Ситуація певним чином спрощується за умов постійного опромінення. В цьому випадку, система під дією зовнішніх чинників переходить до стаціонарного нерівноважного стану, що характеризується мінімальним виробництвом ентропії. Дійсно, нехай у нас є однорідна система, стан якої характеризується системою n зовнішніх параметрів та m внутрішніх параметрів. Останні описують внутрішню структуру системи або є деякою «внутрішньою температурою», що характеризує розподіл енергії за внутрішніми станами системи. За таких умов виникає питання можливості використання рівноважної

термодинаміки для опису стаціонарних нерівноважних станів систем шляхом введення певних «ефективних» параметрів, що дозволять зв'язати нерівноважну систему з модельною рівноважною системою.

Теоретична частина

Радіаційне опромінення рідинних систем призводить до помітної зміни їх рівноважних термодинамічних властивостей, що пов'язані з їх структурними властивостями. При радіаційному опроміненні в рідинах порушується термодинамічна рівновага, тому рівноважні та нерівноважні властивості рідини залежать від характерів релаксаційних процесів, які його супроводжують. Проте, питання детального аналізу релаксаційних процесів та визначення їх внеску в динамічні значення термодинамічних параметрів залишається відкритим.

Як відомо [1], радіаційне опромінення порушує розподіл Максвелла молекул за швидкостями, який в ізольованій системі відповідає максимуму ентропії. Це, в свою чергу,

призводить до зменшення ентропії системи, що відповідає появі в системі інформації. Але, так як через певний проміжок часу в результаті процесів структурної релаксації система приходить до стаціонарного стану, то в системі виникає внутрішнє виробництво ентропії, яке дорівнює зменшенню ентропії внаслідок процесів опромінення [2,3,4].

Перехід системи із рівноважного до нерівноважного стану під впливом радіаційного опромінювання є нестаціонарним станом, бо під час перехідного стану, який є суттєво нерівноважним, термодинамічні параметри системи сильно змінюються і залежать від часу. Тому, аби мати право використовувати термін стаціонарний стан, треба розглядати початковий і кінцевий стани, без проміжного.

В загальному випадку, структурні характеристики рідинних систем в стаціонарному стані вичерпно описуються парною функцією розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, яка не залежить від часу, де \vec{r}_1, \vec{r}_2 – радіус-вектори положень центрів структурних молекул. Знання цієї функції дозволяє описувати не лише структурні властивості рідин (число найближчих сусідів, середню відстань між атомами, молекулами, іонами, характерний радіус кореляції та ін.), а також їх теплофізичні властивості. Існує чимало методів визначення парної функції розподілу: експериментальні, теоретичні та методи комп'ютерного моделювання. Переважна більшість відомих методів дозволяє визначити цю функцію в рівноважному стані.

Постає питання, чи змінюється під час радіаційного опромінювання основна структурна характеристика рідинної системи – парна функція розподілу, яка є функцією лише просторових координат, а не швидкостей. Строгий статистичний опис термодинамічного стану рідини можна провести на основі рівняння Ліувілля. Однак, як відомо, рівняння Ліувілля є зворотнім за часом, і в такому вигляді його не можна застосувати до опису незворотних процесів, що відбуваються в рідинах. Боголюбовим М.М. [6] були розроблені найбільш систематичні методи побудови відповідних кінетичних рівнянь на основі концепції частинних функцій розподілу. Вводячи поняття s -частинкових функцій розподілу, і використовуючи рівняння Ліувілля, він отримав ланцюжок зв'язаних рівнянь для цієї функції [6].

Для теоретичного розв'язку поставленої задачі було застосовано фундаментальний метод

кінетичних рівнянь Боголюбова. За модель в даних розрахунках приймається випромінювання і його вплив на однокомпонентну рідину. Як відомо, під час опромінення швидкість частинок змінюється стрибкоподібно, тому їхню динаміку не можна описати за допомогою гамільтонової механіки, тобто не працюватиме теорема про збереження фазового об'єму, а, отже, рівняння Ліувілля і ланцюжок Боголюбова-Борна-Гріна-Кірквуда-Івона (ББГКІ). У зв'язку з цим будемо розглядати не перехід частинок з одного стану в інший, а тільки початковий і кінцевий стани частинок. І це дає нам змогу вільно використовувати для розрахунків рівняння Ліувілля та ланцюжок рівнянь ББГКІ.

З цією метою було використано друге рівняння ланцюжка Боголюбова для нерівноважної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$, що залежить від просторових координат \vec{r}_1, \vec{r}_2 , імпульсів \vec{p}_1, \vec{p}_2 та часу t

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_2}{\partial t} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_1} \frac{\vec{p}_1}{m} + \frac{\partial F_2}{\partial \vec{r}_2} \frac{\vec{p}_2}{m} - \\ & - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial F_2}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} = \\ & = \rho \int \left[\frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial F_3}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_2} \right] d\vec{r}_3 d\vec{p}_3. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут $F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, t)$ – 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 , $\varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ – потенціал взаємодії структурних елементів, що знаходяться в точках \vec{r}_i, \vec{r}_j відповідно, $\rho = N/V$ – чисельна густина рідини, m – маса структурного елемента.

Розглянемо однокомпонентну рідину, що знаходиться під дією радіаційного опромінювання від джерела з постійною потужністю [5]. Під час опромінення система гріється і очевидно, що в цьому випадку вона стає нерівноважною, тобто в цьому випадку розподіл Максвелла за імпульсами змінюється на інший розподіл, який визначається енергетичним спектром радіаційного опромінення [1]. В

загальному випадку для цього розподілу співвідношення (2) не виконується. З часом, завдяки сталій величині густини потоку радіаційного випромінювання, система переходить в стаціонарний стан, в якому похідна $\frac{\partial F_2}{\partial t}$ дорівнює нулю. Зауважимо, що стаціонарний стан не є рівноважним станом, і, відповідно, в цьому стані в системі існує виробництво ентропії. Це виробництво пов'язано з появою в системі від'ємної ентропії внаслідок радіаційного опромінення, що, в свою чергу, призводить до структурних змін. Такі структурні зміни повинні мати своє відображення в термінах парної функції розподілу $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Очевидно, що в рівноважному випадку рівняння (1.1) повинно зводитись до відомого рівняння для рівноважної парної функції розподілу $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ [5], за допомогою якої обчислюються рівноважні термодинамічні властивості конденсованої системи [5]. 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 $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2)$, де $f_1(\vec{p})$ має вигляд функції розподілу Максвелла за імпульсами, диференціальне рівняння для якої має вигляд

$$\frac{df_1}{d\vec{p}} + \frac{\vec{p}}{mkT} f_1 = 0. \quad (2)$$

Дійсно у випадку стаціонарного стану рівняння (1) перетворюється в суму двох рівнянь, кожне з яких є рівнянням ланцюжка БГКІ у випадку нерівноважного стану:

$$\begin{aligned} & \frac{\vec{p}_1}{m} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} - \\ & - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} - \\ & - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_1} \times \\ & \times \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\vec{p}_2}{m} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} - \\ & - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_2} \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} - \\ & - \rho \int d\vec{r}_3 d\vec{p}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3)}{\partial \vec{p}_2} \times \\ & \times \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Інтегруючи будь-яке з цих рівнянь, наприклад (1.6), за \vec{p}_1 та \vec{p}_2 , та враховуючи співвідношення

$\int d\vec{p}_3 f_3(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3) = f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$, отримаємо модифіковане рівняння БГКІ у випадку нерівноважного стаціонарного стану

$$\begin{aligned} & kT_{ref} \frac{\partial g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} + \\ & + \rho \int d\vec{r}_3 g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{\partial \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

де kT_{ref} визначається співвідношенням:

$$\begin{aligned} & kT_{ref} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\partial f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1} = \\ & = - \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \frac{\vec{p}_1}{m} f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \end{aligned} \quad (6)$$

Вираз (6) дозволяє визначити ефективну температуру системи 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. В цьому випадку визначення ефективної температури за допомогою формули (6) приводить до невизначеності. Аби в цьому випадку обчислити температуру, розглянемо наступну процедуру. Спочатку використовуючи можливість факторизації функції розподілу за імпульсами $f_2(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1)f_1(\vec{p}_2)$ у виразі (6) обчислимо інтеграл за \vec{p}_2

$$kT_{ref} \frac{\partial f_1(\vec{p}_1)}{\partial \vec{p}_1} = -\frac{\vec{p}_1}{m} f_1(\vec{p}_1), \quad (7)$$

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,

$$\text{відповідно,} \quad \frac{\partial f_1(\vec{p})}{\partial \vec{p}_1} = 2\vec{p}\psi'(p^2), \quad \text{після}$$

інтегрування за \vec{p}_1 отримаємо вираз, в якому не виникає згаданої вище невизначеності

$$kT_{ref} = -\frac{1}{2m} \frac{\int d\vec{p}_1 \psi(p_1^2)}{\int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2)} = \\ = -\left(2m \int d\vec{p}_1 \psi'(p_1^2)\right)^{-1} \quad (8)$$

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

Таким чином, 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} , яка у загальному випадку визначається виразом (6), а у випадку просторо-однорідного радіаційного опромінення сталої потужності – виразом (8).

Висновки та результати

Показано, що для визначення зміни структурних характеристик рідини та рідинних систем в стаціонарному стані під дією радіаційного опромінення необхідно мати детальну інформацію (експериментальну або теоретичну) щодо зміни розподілу Максвелла за імпульсами під дією радіаційного опромінення, аби визначити коефіцієнти при невідомих функціях розподілу.

Системи, в яких проходять нерівноважні стаціонарні процеси скалярного характеру, можна розглядати в рамках термодинаміки, шляхом введення ефективної температури.

Запропоновано метод обчислення значення ефективної температури флюїду T_{ref} , тобто температуру стаціонарного стану флюїду, що знаходиться під опроміненням сталої густини потоку частинок.

Список використаних джерел

1. *Kolesnichenko Ya.I.* Distribution Function For Nuclear Fusion Reaction Products In A Stationary Thermonuclear Reactor // Nuclear Fusion. –1975. – Vol. 15. – P. 35 – 37.
2. *Perez-Madrid A.* Nonequilibrium entropy. Characterization of stationary states // Energy.–2007.–Vol.32.–P.301–305.
3. *David Ruelle* Extending the definition of entropy to nonequilibrium steady states // Proc Natl Acad Sci USA. – 2003. – Vol.100 .– P.3054–3058.
4. *Giovanni Gallavotti* Entropy production and thermodynamics of nonequilibrium stationary states: A point of view // CHAOS. – 2004. – Vol.14, No 3.– P. 680–690.
5. *Eisa D.A.* The Classical Binary and Triplet Distribution Functions for Two Component PlasmaContrib. Plasma Phys. –2012.–Vol. 52.– No. 4.–P. 261 – 275.
6. *Bogolyubov N.N.* Problems of dynamical theory in statistical physics // Elect works, V.2.-К.: Scientific mind, 1970.-P.99-106.

Надійшла до редколегії 03.04.2013