



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.05.050>

УДК 536

Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадій

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: dg@univ.kiev.ua

Зміщення макроскопічних характеристик термодинамічних систем під дією радіаційного опромінення

(Представлено академіком НАН України Л.А. Булавіним)

Наслідком впливу радіаційного опромінення на фізичні системи є поява у цих системах нових компонентів, що відрізняються від компонент незбуреної системи як енергією взаємодії, так і фізичними характеристиками частинок системи. Тому формалізм функцій розподілу є зручним з точки зору наочності інтерпретації як структурних змін, що відбулися у системі, так і з точки зору обчислення зміни основних макроскопічних характеристик системи. Одержано ряд виразів, що встановлюють зв'язок між кореляційними функціями і макроскопічними параметрами системи.

Ключові слова: радіаційне опромінення, внутрішня енергія, статистична сума, динамічні представлення, кореляційні функції.

Як було показано в [1], під дією радіаційного опромінення в однокомпонентній термодинамічній системі з'являються нові компоненти, поява яких обумовлена низкою процесів перетворення частинок системи, а саме: процес іонізації, процес переходу частинок на збуджені енергетичні рівні, кожен з яких відповідає новій компоненті, процес зміни потенціалу міжчастинкової взаємодії тощо. Тому важливим є дослідження зміни як макроскопічних характеристик багатокомпонентної системи, що була утворена внаслідок дії на однокомпонентну систему радіаційного опромінення [2], так і мікроскопічних характеристик цієї системи [3].

Динамічні представлення, що одержуються у даній статті, можуть застосовуватися при усередненні з відповідними кореляційними функціями і після усереднення дають значення макроскопічних характеристик системи. Кожне з динамічних представлень, що розглядаються у даній роботі, є адитивною симетричною величиною певного фіксованого порядку і має бути усередненим з кореляційною функцією відповідного порядку.

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

Зазначені динамічні представлення, без обмеження загальності, одержуються в рамках канонічного ансамблю. Відповідно усі вирази теорії, вигляд яких залежить від ансамблю, теж було означено у канонічному ансамблі.

Чисельна густина n -компонентної системи. Чисельну густину $\rho(\vec{r})$ у деякому фізично нескінченно малому об'ємі, який відповідає околу точки \vec{r} , можна обчислити, усереднюючи вираз $\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$, де N — загальна кількість частинок у системі [4]:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \rho(\vec{r}) = \\ &= \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \\ &= \frac{(N-1)}{V} \int F_1(\vec{r}_1) \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \rho_0 \cdot F_1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

де $f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ — відповідна функція розподілу канонічного ансамблю; F_1 — кореляційна функція першого порядку [4]. Таким чином, для того, щоб знайти розподіл густини у системі необхідно знати середню густину системи $\rho_0 = N/V$ і функцію розподілу першого порядку.

У випадку n -компонентної системи середню густину можна визначити аналогічним чином:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{c=1}^n N_c \int F_1^c(\vec{r}_1^{(c)}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_1^{(c)}) d\vec{r}_1^{(c)} = \sum_{c=1}^n \rho_c F_1^c(\vec{r}), \quad (2)$$

де індексом c позначено різні компоненти n -компонентної системи.

Таким чином, для того, щоб знайти локальну густину багатокомпонентної системи $\rho(\vec{r})$, як і слід було чекати, необхідно знати молекулярні функції розподілу першого порядку для усіх компонентів багатокомпонентної системи $F_1^c(\vec{r}_1^{(c)})$.

Внутрішня енергія n -компонентної системи. В загальному випадку внутрішню енергію системи можна подати, як середнє від гамільтоніана системи [5]. Гамільтоніан системи, що знаходиться у зовнішньому полі, можна надати у вигляді (вважається, що повна енергія взаємодії є адитивною до взаємодій усіх пар частинок між собою):

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (3)$$

де \vec{p}_i — імпульс; m — маса; \vec{r}_i — координата i -ї частинки відповідно; $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — енергія взаємодії двох частинок системи (для простоти ми розглядаємо лише випадок, коли взаємодія кожної пари частинок є центральною і залежить лише від відстані між їхніми центрами). Крім того, вважатимемо, що зовнішнє поле призводить лише до незначної неоднорідності системи, принаймні далеко від критичної точки — саме до такого результату призводить наявність гравітаційного поля.

Тоді для внутрішньої енергії системи U можна записати:

$$\begin{aligned} U &= \langle U_{id} \rangle + \int \dots \int \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(\vec{r}_i, \vec{p}_j) Q_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \\ &= \frac{C_N^2}{V^2} \iint F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (4)$$

де U_{id} — внутрішня енергія ідеального газу.

У випадку багатокомпонентної системи усереднення необхідно проводити аналогічним чином. Без обмеження загальності продемонструємо це на прикладі двокомпонентної системи:

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle \Phi \rangle = \langle T \rangle + \left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_1} \phi_{ij}^{aa} \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_2} \phi_{ij}^{bb} \right\rangle + \left\langle \sum_{i,j}^{N_1, N_2} \phi_{ij}^{ab} \right\rangle, \quad (5)$$

де ϕ_{ij}^{aa} , ϕ_{ij}^{bb} , ϕ_{ij}^{ab} — потенціали міжчастинкової взаємодії відповідно для частинок i, j сорту a між собою, сорту b між собою і взаємодії частинок сорту a з частинками сорту b відповідно. Зважаючи на те, що частинки одного і того ж сорту є нерозрізненими, більшість таких інтегралів будуть однаковими:

$$\left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_1} \phi_{ij}^{aa} \right\rangle = \frac{N_1^2}{V^2} \rho_1^2 \iint F_2^a(\vec{r}_1^{(a)}, \vec{r}_2^{(a)}) \phi^a(\vec{r}_1^{(a)}, \vec{r}_2^{(a)}) d\vec{r}_1^{(a)} d\vec{r}_2^{(a)}, \quad (6)$$

а для взаємодії між різними компонентами системи одержимо:

$$\left\langle \sum_{i,j}^{N_1, N_2} \phi^{ab}(\vec{r}_i^{(a)}, \vec{r}_j^{(b)}) \right\rangle = \rho_1 \rho_2 \iint F_1^a(\vec{r}_1^{(a)}) F_1^b(\vec{r}_1^{(b)}) \phi^{ab}(\vec{r}_1^{(a)}, \vec{r}_2^{(b)}) d\vec{r}_1^{(a)} d\vec{r}_2^{(b)}, \quad (7)$$

де $\rho_1 = N_1/V$, $\rho_2 = N_2/V$ — середні за об'ємом чисельні густини відповідно першої і другої компонент розчину неоднорідної системи.

Таким чином, для обчислення внутрішньої енергії необхідно знати як однокомпонентні, так і n -компонентні кореляційні функції другого і першого порядку для усіх компонент, наявних у системі.

Статистична сума двокомпонентної системи. У випадку, коли H двокомпонентної системи можна подати у вигляді (6), статистична сума системи факторизується на кінетичну частину і конфігураційний інтеграл Q , вираз для якого можна подати у вигляді ряду [9]:

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \dots \int e^{-\sum_{i,j} \frac{\phi_{ij}}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \int \dots \int \prod_{i,j} e^{-\frac{\phi_{ij}}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \\ &= \int \dots \int \prod_{i,j} \sum_{n_{ij}}^{\infty} \frac{(-1)^{n_{ij}} \phi_{ij}^{n_{ij}}}{(n_{ij})!} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \underbrace{\sum_{i,j} \left[\sum_{n_{ij}=0}^{\infty} (-1)^{n_{ij}} \frac{(\phi_{ij})^{n_{ij}}}{n_{ij}!} \right]}_{2 \text{ індекси}} + \underbrace{\sum_{i,j,k} \left[\sum_{n_{ij}=0}^{\infty} \sum_{n_{jk}=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_{ij}+n_{jk}} (\phi_{ij})^{n_{ij}} (\phi_{jk})^{n_{jk}}}{n_{ij}! n_{jk}!} \right]}_{3 \text{ індекси}} + \right. \\
& + \sum_{i,j,k,l} \left[\sum_{n_{ij}=0}^{\infty} \sum_{n_{kl}=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_{ij}+n_{kl}} (\phi_{ij})^{n_{ij}} (\phi_{kl})^{n_{kl}}}{n_{ij}! n_{kl}!} + \right. \\
& \left. \left. + \underbrace{\sum_{n_{ij}=0}^{\infty} \sum_{n_{jk}=0}^{\infty} \sum_{n_{kl}=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_{ij}+n_{jk}+n_{kl}} (\phi_{ij})^{n_{ij}} (\phi_{jk})^{n_{jk}} (\phi_{kl})^{n_{kl}}}{n_{ij}! n_{jk}! n_{kl}!}}_{4 \text{ індекси}} \right] + \dots \right\}. \quad (8)
\end{aligned}$$

Тобто для того, щоб обчислити статистичну суму системи необхідно задати всі кореляційні функції усіх порядків [7], а сама статистична сума в цьому випадку є рядом з величин симетричного адитивного типу, порядок яких у кожному наступному члені зростає. Навіть у випадку двокомпонентної системи обчислення цих функцій із задовільною точністю становить надзвичайно складну задачу і для обчислення таких функцій застосовують як діаграмні методи, так і методи комп'ютерного моделювання [9].

Вираз (9) можна записати у вигляді [9]:

$$Q_N = Q_1 \cdot Q_2 \cdot Q_{12}, \quad (9)$$

де Q_1 , Q_2 — конфігураційні інтеграли для першого і другого компонентів відповідно, а Q_{12} — конфігураційний інтеграл, що відповідає за взаємодію між різними (двома) компонентами. Перегрупуємо цей ряд, розкладаючи експоненти, що входять до складу інтегралів Q_1 , Q_2 , Q_{12} , першим доданком ряду будуть виступати одиниці, другий доданок одержаних рядів буде містити добуток вигляду $\phi_{ij}^{a,b} \phi_{kl}^{a,b}$ і так далі. У випадку наявності багатьох компонент у складі ряду, що ми одержуємо, будуть присутні і відповідні ряди для кожної з компонент в чистому вигляді.

Таким чином, у кожному доданку, що відповідає n -частинковій взаємодії, можна згрупувати індекси, які відповідають першій та другій компоненті системи, а також множник, що відповідає за наявність взаємодії між компонентами. Наявність у цьому виразі одиниць забезпечує наявність у загальному ряді тих рядів, які відповідають розкладу для кожного з компонентів окремо.

Отже, для обчислення статистичної суми багатокомпонентної системи, необхідно знати кореляційні функції усіх порядків для кожної компоненти, а також усі кореляційні функції, що враховують взаємодії груп частинок різних сортів.

Одержані мікроскопічні представлення макроскопічних характеристик системи, як і слід було чекати, можуть бути подані як сума симетричних величин адитивного типу. Так, наприклад, величину, що містить залежність від k_1 змінних першого сорту і k_2 другого сорту не можна усереднювати лише з кореляційними функціями k_1 порядку першого компоненту і k_2 порядку другого компоненту. Таке усереднення не включає в себе випадків одночасної взаємодії між собою груп (максимум — одночасної взаємодії $k_1 + k_2$) частинок, що належать різним компонентам. Відповідні взаємодії наведено на рис. 1.

Наприклад, у випадку, коли усереднення виконується при врахуванні одночасних взаємодії до 5 частинок, необхідно виконати усереднення за багаточастинковими взаємодіями,

В околі критичної точки користуватися апаратом кореляційних функцій можливо за умови лише збереження великої кількості доданків. Однак, як було показано, навіть процес встановлення кореляційних функцій четвертого порядку є, з математичної точки зору, надзвичайно складною задачею, в загальному випадку не розв'язаною. Тому сучасні підходи застосовують виключно методи комп'ютерного моделювання для знаходження вказаних функцій розподілу. Аналогічним чином розгалуження відбувається і у системах з більшою кількістю компонент, з тією відмінністю, що для n -компонентної системи, рівняння для кореляційних функцій порядку s містить n кореляційних функцій порядку $s + 1$, кожна з яких одержується з розглядуваної кореляційної функції порядку s шляхом додавання до її аргументів ще однієї координати частинки кожного сорту відповідно. Цілком очевидно, що така зміна не лише кількості компонент, наявних у досліджуваній системі а і, власне, самого вигляду і положення максимумів відповідних кореляційних функцій буде приводити і до зміни вільної енергії системи. Це означає, що під дією радіаційного опромінення буде відбуватися і зсув параметрів фазової рівноваги.

Порядок застосування побудованого методу дослідження є наступним.

1. Для досліджуваної системи експериментальним чи теоретичним шляхом визначаються:

кількість компонент, що з'являються внаслідок радіаційного опромінювання;
характеристики частинки кожного сорту;
потенціали взаємодії між частинками різних сортів у системі.

2. Шляхом розв'язання рівноважних рівнянь ББГКІ або методами комп'ютерного моделювання в обраному наближенні визначаються кореляційні функції однокомпонентної системи.

3. Шляхом розв'язання рівноважних рівнянь Боголюбова для багатокомпонентних систем визначаються необхідні кореляційні функції багатокомпонентної системи.

4. Застосовуючи одержані динамічні представлення основних макроскопічних характеристик системи у однокомпонентному випадку і у багатокомпонентному випадку здійснюється аналіз впливу появи нових компонент у досліджуваній системі на ці характеристики.

5. Шляхом розрахунку різниці між кореляційними функціями однокомпонентної системи і відповідними кореляційними функціями багатокомпонентної системи здійснюється аналіз впливу появи нових компонентів на структурні перетворення у досліджуваній системі.

Таким чином, одержано основні мікроскопічні представлення для макроскопічних характеристик термодинамічних систем як до дії на систему радіаційного опромінення, так і у багатокомпонентному випадках — після дії на систему радіаційного опромінення. Усереднення цих динамічних представлень з відповідними функціями розподілу дає можливість обчислення зміни основних макроскопічних характеристик системи в результаті дії на неї радіаційного опромінення. Запропоновано алгоритм проведення аналізу впливу радіаційного опромінення на термодинамічні системи

Цитована література

1. Хенли Э., Джонсон Э., Лыццов В. Н. Радиационная химия. – Москва: Атомиздат, 1974. – 416 с.
2. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded System // Ukr. J. Phys. – 2007. – 52, No 10. – P. 934–938.
3. Morita T., Hiroike K. A New Approach to the Theory of Classical Fluids part III // Prog. Theor. Phys. – 1961. – 25, No 4. – P. 537–578.

4. *Pathria R. K., Beale P. D.* Statistical mechanics. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 718 p.
5. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей. – Москва: Физматгиз, 1961. – 216 с.
6. *Адаменко І. І., Булавін Л. А.* Фізика рідин та рідинних систем. – Київ: Знання, 2006. – 560 с.
7. *Hansen J. P., McDonald I. R.* Theory of simple liquids. – New York: Acad. Press., 2011. – 679 p.
8. *Allen M. P., Tildesley D. Y.* Computer Simulation of Liquids. – Oxford: Clarendon Press, 2010. – 359 p.
9. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. – Москва-Ленинград: ОГИЗ, 1946. – 118 с.

References

1. *Henley E. J., Johnson E. R.* Chemistry and physics of high energy reactions, Moscow: Atomizdat, 1974.
2. *Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M.* Ukr. J. Phys., 2007, **52**, No 10: 934–938.
3. *Morita T., Hiroike K.* Theor. Phys., 1961, **25**, No 4: 537–578.
4. *Pathria R. K., Beale P. D.* Statistical mechanics, Amsterdam: Elsevier, 2011.
5. *Fisher I. Z.* Statistical Theory of Liquids, Moscow: Fizmatgiz, 1961.
6. *Adamenko I. I., Bulavin L. A.* Physics of liquids and liquid systems, Kiev: Znannya, 2006.
7. *Hansen J. P., McDonald I. R.* Theory of simple liquids, New York: Acad. Press., 2011.
8. *Allen M. P., Tildesley D. Y.* Computer Simulation of Liquids, Oxford: Clarendon Press, 2010.
9. *Bogolyubov N. N.* Problems of dynamical theory in statistical mechanics, Moscow; Leningrad: OGIZ, 1946.

Надійшло до редакції 06.01.2016

Д. А. Гаврюшенко, К. В. Тарадий

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: dg@univ.kiev.ua

Смещение макроскопических характеристик термодинамических систем под действием радиационного излучения

Следствием влияния радиационного излучения на физические системы является появление в этих системах новых компонент, которые отличаются от компонент невозмущенной системы как энергией взаимодействия, так и физическими характеристиками частиц системы. Поэтому формализм функций распределения является удобным с точки зрения наглядности интерпретации как структурных изменений, которые произошли в системе, так и с точки зрения вычисления изменения основных макроскопических характеристик системы. Получено ряд выражений, которые устанавливают связь между корреляционными функциями и макроскопическими параметрами системы.

Ключевые слова: радиационное излучение, внутренняя энергия, статистическая сумма, динамические представления, корреляционные функции.

D. A. Gavryushenko, K. V. Taradiy

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: dg@univ.kiev.ua

Shift of the macroscopic characteristics of thermodynamic systems under the influence of radiation

The influence of radiation emission on the physical systems results in the new components, which appear in these systems. These components differ from the initial ones by the interaction energy, as well as by physical properties of particles. For this reason, the correlation function

formalism appears to be the most convenient. It allows not only to evaluate shifts of the main macroscopic parameters, but also to clearly interpret the structure changes caused by irradiation. A number of important equations, which represent the macroscopic parameters of the system through corresponding correlation functions, are obtained.

Keywords: radiation emission, internal energy, statistical integral, dynamical representations, correlation functions.