

Д.А. ГАВРЮШЕНКО^{1,2}¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033; e-mail: example@univ.kiev.ua)² Інститут проблем безпеки атомних електростанцій
(Вул. Лук'янівська, 15, Київ 04050)

ЗМІНА ХІМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ФЛЮЇДУ ПІД ДІЄЮ РАДІАЦІЙНОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА ЗОВНІШНЬОГО ПОЛЯ

УДК 536, 538.9

Досліджено вплив просторової обмеженості та радіаційного опромінення на термодинамічну поведінку рівноважних властивостей рідинних систем. Побудовано узагальнення теорії обмежених неоднорідних рідин, яке дозволяє врахувати кореляційні властивості таких систем. Отримані результати дозволяють проводити обчислення просторового розподілу концентрації рідинної системи в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів у випадку дії радіаційного опромінення та зовнішнього поля.

Ключові слова: фазовий перехід, критичні явища, хімічний потенціал, обмежена система, рівноважна термодинаміка.

1. Вступ

Важливим результатом розвитку статистичної фізики протягом останніх років стала можливість кількісного опису однорідної рідинної системи [1]. Проте численні дослідження вказують на те, що будь-яка реальна рідка система завжди є неоднорідною як завдяки наявності поверхонь, що її обмежують, так і завдяки дії зовнішніх чинників, таких як радіаційне опромінення [2] та зовнішні поля [3, 4]. При розрахунках термодинамічних властивостей реальних систем неоднорідність, викликану наявністю стінок, вважають цілком локалізованою в околі дії приповерхневих сил [5, 6]. Це дає підставу при розрахунках об'ємних властивостей достатньо великих систем нехтувати граничною неоднорідністю. Неоднорідність, викликана наявністю радіаційного опромінення або гравітаційного поля, на молекулярних відстанях у більшості випадків досить мала, що дає змогу розглядати рідину як таку, що складається з однорідних підсистем з різними інтенсивними пара-

метрами. Обидва наближення дозволяють розраховувати властивості термодинамічних систем з точністю, що в багатьох випадках достатня для опису реальної системи. Разом з тим, існує багато дослідницьких результатів, які свідчать про те, що у деяких випадках – наприклад, у зовнішньому полі, яке сильно змінюється в просторі, або в околі критичної точки – зроблені наближення не дозволяють дати задовільний опис експерименту [7, 8]. Тому для опису властивостей реальної системи необхідно проводити врахування її неоднорідності.

В загальному випадку необхідно брати до уваги те, що вільна енергія неоднорідної системи є вже не функцією змінних T та n , а функціоналом: $F = N F(T(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}))$ від функцій просторової координати $\mathbf{r}$: $T(\mathbf{r})$ та $n(\mathbf{r})$.

Розрахунок просторового розподілу фізичних величин за допомогою статистичного оператора у цьому випадку є надзвичайно складною задачею [9, 10], тому, як правило, поведінку системи розглядають у рамках локального наближення. В цьому наближенні вважають, що система складається з “фізично малих” комірок – областей простору, які настільки малі, що їх можна вважати однорідними, тобто застосовувати до кожної з них термодинаміку однорідних систем. Тоді для розрахунку поведінки системи в зовнішньому полі вводять густину відповідного потенціалу, наприклад, вільної

Цитування: Гаврюшенко Д.А. Зміна хімічного потенціалу флюїду під дією радіаційного опромінення та зовнішнього поля. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 12, 936 (2024).
© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024.
Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

енергії $f(\mathbf{r})$, так що [11]:

$$F = \int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}).$$

У цьому випадку вільна енергія залишається функцією T та n , але ті, в свою чергу, стають функціями координат $\mathbf{r}$: $F = N f(T(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}))$. В межах даного наближення зв'язок між хімічним потенціалом неоднорідної рідкої системи $\mu(\mathbf{r})$ та зовнішнім полем $u(\mathbf{r})$ описується за допомогою відомого виразу:

$$\mu_0 - \mu(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де μ_0 – хімічний потенціал системи у відсутності поля. Таким чином, у випадку, коли динамічні зміни мало змінюються на відстанях порядку радіуса кореляцій відповідних параметрів, головний член статистичного оператора при розрахунку середніх значень набуває вигляду виразу (1), тобто в рівноважних середніх необхідно замінити рівноважні параметри їх значеннями, що залежать від координати $\mathbf{r}$. Це співвідношення можна довести також і відбором та підсумовування відповідних членів ряду теорії збурень.

Але, як відмічено у [12], цей підхід було розвинуто лише для областей зміни термодинамічних параметрів, далеких від точок неперервних фазових перетворень, встановлення зв'язку між хімічним потенціалом неоднорідного флюїду та потенціалом зовнішнього поля у безпосередньому околі критичної точки потребує окремого розгляду. Зокрема, саме тому подальший розвиток теоретичного підходу був пов'язаний з побудовою несуперечливої теорії густини рідини $n(\mathbf{r})$ як функціонала $\mu(\mathbf{r})$.

2. Загальне рівняння для хімічного потенціалу неоднорідної системи

У даній роботі пропонується теоретичний метод дослідження загальних особливостей поведінки неоднорідної системи в околі критичної точки, який дозволить проводити розрахунки густини таких неоднорідних систем.

При зростанні радіуса кореляційної неоднорідної системи класичне співвідношення (1) не дозволяє отримати реальні профілі густини рідини. Крім того, введення поправок (див., наприклад, [13, 14]), не вказує на шлях подальшого вдосконалення теорії з метою підвищення точності розрахунків. Тому виникає потреба побудувати на базі

фундаментальних статистико-механічних та термодинамічних принципів послідовну теорію, що описує поведінку хімічного потенціалу неоднорідної системи.

Для цього розкладемо потенціал зовнішнього поля $u(\mathbf{r})$ у функціональний ряд Тейлора за відхиленням $\Delta n(\mathbf{r})$ чисельної густини рідини $n(\mathbf{r})$ від її значення для однорідної рідини:

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) = & \int_V \frac{\delta \beta u(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \Big|_{\beta u=0} \Delta n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \dots + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V \frac{\delta^2 \beta u(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2)} \Big|_{\beta u=0} \times \\ & \times \Delta n(\mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

де $\beta = (kT)^{-1}$. Ряд (2) збігається завдяки обмеженості інтеграла $\int_V (\Delta n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$.

Враховуючи, що

$$\begin{aligned} & \frac{\delta^{s-1} \beta u(\mathbf{r}_1)}{\delta n(\mathbf{r}_2) \dots \delta n(\mathbf{r}_s)} \Big|_{\beta u=0} + \\ & + (-1)^s \frac{(s-2)!}{n(\mathbf{r}_1)^{s-1}} \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \dots \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_s) = \\ & = c_s^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (3)$$

де $c_s^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s)$ – або пряма кореляційна функція s -го порядку обмеженої системи, або пряма кореляційна функція однорідної нескінченної системи, а $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_s)$ – тривимірний δ -функція Дірака, одержимо

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) = & \int_V c_2^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V c_3^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta n(\mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2!} \frac{(\Delta n(\mathbf{r}))^2}{n^2} + \dots + \\ & + \frac{1}{k!} \int_V \int_V \dots \int_V c_{k+1}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) \prod_{i=1}^k \Delta n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \\ & + (-1)^k \frac{(k-1)!}{k!} \left(\frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} \right)^k + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Якщо система є обмеженою, то її пряму кореляційну функцію можна розкласти у функціональний ряд Тейлора навколо постійної густини рідини n_0 нескінченної системи [15]:

$$\begin{aligned} c_2^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & c_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int_V \frac{\delta c_2^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\delta n(\mathbf{r}_3)} \Big|_{n(\mathbf{r})=n} \times \\ & \times [n(\mathbf{r}_3) - n_0] d\mathbf{r}_3 + \frac{1}{2!} \int_V \int_V \frac{\delta^2 c_2^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\delta n(\mathbf{r}_3) \delta n(\mathbf{r}_4)} \Big|_{n(\mathbf{r})=n} \times \\ & \times [n(\mathbf{r}_3) - n_0] [n(\mathbf{r}_4) - n_0] d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots + \\ & + \frac{1}{k!} \int_V \int_V \dots \int_V \frac{\delta^k c_2^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\delta n(\mathbf{r}_3) \dots \delta n(\mathbf{r}_{k+2})} \Big|_{n(\mathbf{r})=n} \times \\ & \times \prod_{i=3}^{k+2} [n(\mathbf{r}_i) - n_0] d\mathbf{r}_i + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

де $c_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – парна пряма кореляційна функція однорідної необмеженої системи. Таким чином, у нульовому наближенні можна вважати, що прямі кореляційні обмеженої системи збігаються з прямими кореляційними функціями нескінченної однорідної системи. Записавши для відхилень густини формальний вираз

$$\Delta n(\mathbf{r}_1) = \Delta n(\mathbf{r}) + [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})],$$

одержимо

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) = & \Delta n(\mathbf{r}) \int_V c_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\ & + \int_V c_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 - \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} + \\ & + \frac{(\Delta n(\mathbf{r}))^2}{2!} \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \Delta n(\mathbf{r}) \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \\ & \times [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] \times \\ & \times [\Delta n(\mathbf{r}_2) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2!} \frac{(\Delta n(\mathbf{r}))^2}{n^2} + \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

де було враховано симетричність прямих кореляційних функцій однорідної системи відносно перестановки їх аргументів.

Виконуючи частинне підсумовування ряду (6), і розглядаючи лише неінтегральні доданки та доданки, що містять нульові моменти прямих кореляційних функцій $\int_V \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s c_{s+1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$ (локальне наближення), отримуємо

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) = & -\beta \left\{ \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \Delta n(\mathbf{r}) + \right. \\ & + \frac{1}{2!} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \right) (\Delta n(\mathbf{r}))^2 + \dots \Big\} = \\ = & -\beta \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \Delta n(\mathbf{r}) + \right. \\ & + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2} \right)_T (\Delta n(\mathbf{r}))^2 + \dots \Big\}, \end{aligned} \quad (7)$$

де було використано зв'язок між похідною прямої кореляційної функції s -го порядку та інтегралом від прямої кореляційної функції $s+1$ -го порядку

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s)}{\partial n} = \int_V c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{s+1}) d\mathbf{r}_{s+1},$$

а також враховано, що

$$\int_V c(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{1}{n} \left[1 - \beta \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \right].$$

Легко бачити, класична формула (1) відповідає локальному наближенню при розрахунках середнього в рамках локально-рівноважного ансамблю. Для одержання поправок до виразу (1) необхідно враховувати члени ряду (6), що залишилися:

$$u(\mathbf{r}) = \mu_0 - \mu(\mathbf{r}) + \Delta \mu_{\text{cor}}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

де $\Delta \mu_{\text{cor}}$ – внесок у різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів:

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_{\text{cor}}(\mathbf{r}) = & \int_V c_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 + \\ & + \Delta n(\mathbf{r}) \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \\ & \times [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})] \times \\ & \times [\Delta n(\mathbf{r}_2) - \Delta n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Для випадку плавної просторової зміни густини $\Delta n(\mathbf{r})$ на відстанях порядку радіуса дії міжмолекулярних сил, коли $\Delta n(\mathbf{r}_1) - \Delta n(\mathbf{r})$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями, можна одержати наближений вираз для $\Delta\mu_{\text{cor}}(\mathbf{r})$ з будь-якою точністю. Далеко від критичної точки просторові похідні густини малі, що забезпечує малі значення $\Delta\mu_{\text{cor}}(\mathbf{r})$.

Відомі результати Лебовица та Перкуса можна легко одержати, якщо в доданку з прямою кореляційною функцією другого порядку врахувати лише члени розкладу до квадратичного включно і розглянути нескінченну систему. У цьому випадку одержимо:

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) \approx & \beta \{\mu_0 - \mu(\mathbf{r})\} + \\ & + \frac{1}{2} \nabla^2 \Delta n(\mathbf{r}) \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})^2 d\mathbf{r}_1 + \\ & + \nabla \Delta n(\mathbf{r}) \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Тоді в наближенні Лебовица–Перкуса для $\Delta\mu_{\text{cor}}(\mathbf{r})$ одержимо

$$\beta \Delta\mu_{\text{cor}} = a \nabla^2 n(\mathbf{r}), \quad (11)$$

де

$$a = \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}_1 c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})^2. \quad (12)$$

Таким чином, наближення Лебовица–Перкуса призводить до диференціального рівняння другого порядку в частинних похідних відносно густини рідини $n(\mathbf{r})$, причому це рівняння не містить першої похідної густини [17]:

$$a \nabla^2 n(\mathbf{r}) = \beta u(\mathbf{r}) - \beta(\mu_0 - \mu(\mathbf{r})). \quad (13)$$

Крім того, легко бачити, що коефіцієнт a при других похідних густини пропорційний ξ^2 , тому в більшості випадків користуються внутрішнім розв'язком диференціального рівняння (13). Такий внутрішній розв'язок можна розглядати як наближення до точного розв'язку рівняння (13) лише у випадку малих значень радіуса кореляції, тобто далеко від критичної точки, але при наближенні до останньої роль, яку відіграє диференціальний член, стає визначальною, і таке наближення

приводить до значної похибки при розрахунках густини рідини.

Уточнення формули (11) для нескінченної системи природнім чином впливає із послідовного врахування подальших членів розкладу в усіх доданках ряду (10). Так, врахувавши в доданку, пов'язаному з прямою кореляційною функцією третього порядку лінійні члени, одержимо вираз

$$\begin{aligned} \beta u(\mathbf{r}) \approx & \beta \{\mu_0 - \mu(\mathbf{r})\} + \\ & + \frac{1}{2} \nabla^2 \Delta n(\mathbf{r}) \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})^2 d\mathbf{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2} (\nabla \Delta n(\mathbf{r}))^2 \times \\ & \times \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \nabla \Delta n(\mathbf{r}) \left\{ \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 + \right. \\ & \left. + \Delta n(\mathbf{r}) \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Тоді покращене наближення Лебовица–Перкуса можна записати у вигляді [8]:

$$\beta \Delta\mu_{\text{cor}} = a \nabla^2 n(\mathbf{r}) + b (\nabla n(\mathbf{r}))^2, \quad (15)$$

$$a = \frac{1}{2} \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})^2 d\mathbf{r}_1, \quad (16)$$

$$b = \frac{1}{6} \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (17)$$

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що лише в обмеженій системі доданок, пропорційний $\nabla n(\mathbf{r})$, є відмінним від нуля:

$$\beta \Delta\mu_{\text{cor}} = a \nabla^2 n(\mathbf{r}) + b (\nabla n(\mathbf{r}))^2 + \mathbf{c} \cdot \nabla n(\mathbf{r}), \quad (18)$$

де

$$\begin{aligned} \mathbf{c} = & \int_V c_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 + \\ & + \Delta n(\mathbf{r}) \int_V \int_V c_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким чином, можна зробити висновок про те, що наближення Лебовица–Перкуса працює лише

у випадку нескінченних систем або обмежених систем, в яких внеском доданку $\mathbf{c}$ можна нехтувати (це справджується лише для систем з деякими видами симетрії поверхонь, що їх обмежують). Ситуація поблизу критичної точки в присутності зовнішнього поля (наприклад, гравітаційного), потребує особливого підходу. Як відомо, у самій критичній точці похідні $\nabla n(\mathbf{r})$ стають сингулярними на критичній ізотермі при $n(0) = n_c$, де n_c – густина в критичній точці. Тоді в отриманому наближенні (19) доданки з градієнтними членами відіграють головну роль. Проте, якщо врахувати, що рівняння стану на критичній ізотермі можна надати у вигляді $(\mu - \mu_c) \sim (n - n_c)^\delta$, де μ_c – хімічний потенціал системи в критичній точці, δ – критичний показник (у тривимірній системі $\delta \approx 4,6$), то похідні $\frac{d^k \mu}{dn^k}$ при наближенні до критичної точки при $k \geq 5$ прямують до нескінченності. Це означає, що прямі кореляційні функції $c_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k)$ при $k \geq 6$ стають далекодіючими в критичній точці, і внесок від доданків, що містять їх під інтегралом, може стати визначальним при обчисленні хімічного потенціалу в зовнішньому полі. Крім того, природно зробити висновок про те, що якщо нульові моменти прямих кореляційних функцій розбігаються в критичній точці, то моменти більш високих порядків також будуть розбігатися.

Одержані результати свідчать про те, що далеко від критичної точки можна користуватись рівнянням (1). Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків $\Delta\mu_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ зростає, і необхідно користуватись виразом (18), враховуючи все більше число поправочних членів. У самій же критичній точці застосування рівняння (1), а тим більше (1), викликає сумнів [17]. Крім того, в обмеженій системі поблизу критичної точки необхідно для розрахунку $n(\mathbf{r})$ користуватись не диференціальним рівнянням (13), а рівнянням

$$\beta u(\mathbf{r}) = \beta(\mu_0 - \mu(\mathbf{r})) + a\nabla^2 n(\mathbf{r}) + b(\nabla n(\mathbf{r}))^2 + \mathbf{c} \cdot \nabla n(\mathbf{r}), \quad (20)$$

яке містить лінійний за $\nabla n(\mathbf{r})$ доданок. Цей факт важливий для виконання умов теореми Тихонова при побудові загального асимптотичного розкладу рішення сингулярно збуреного рівняння.

3. Висновки

Запропоновано метод для розрахунку хімічного потенціалу та густини неоднорідної рідини в околі

критичної точки шляхом послідовного врахування кореляційних доданків для систем, що знаходяться під впливом радіаційного опромінення та зовнішніх полів. Показано, що в околі критичної точки врахування кореляційних ефектів призводить до зміни профілю концентрації в об'ємі, який визначається радіусом кореляції відповідної однорідної системи, а не радіусом дії сил приповерхневого поля стінки, що обмежує систему.

Робота була підтримана Міністерством освіти і науки України в рамках проекту “Дифузійне розповсюдження радіоактивних речовин, що потрапили в екосистеми внаслідок застосування ядерної зброї або техногенних аварій” № 0124U001655.

1. J.W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed with Especial Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics* (Dover, 1960).
2. D.A. Gavryushenko, K.V. Taradii. Influence of radiation on physical properties of liquids. *Ukr. J. Phys.* **60** (8), 763 (2015).
3. K.V. Cherevko, L.A. Bulavin, L.L. Jenkovszky, V.M. Sysoev, F.-S. Zhang. Evaluation of the curvature-correction term from the equation of state of nuclear matter. *Phys. Rev. C* **90**, 017303 (2014).
4. D.A. Gavryushenko, O.V. Korobko, V.M. Sysoev, K.V. Cherevko. Entropy production in the diffusion of a margules solution in a plane-parallel pore. *Ukr. J. Phys.* **58** (10), 988 (2018).
5. A.N. Vasilev, A.V. Chalyi. Cooperative operation mode of a synaptic channel. *Ukr. J. Phys.* **54** (12), 1183 (2009).
6. A.N. Grigoriev, Yu.G. Kuzovkov, I.V. Markov, L.A. Bulavin. Particle-shape effect on thermophysical properties of model liquid systems solutions of hard spherocylinders. *Ukr. J. Phys.* **66** (10), 873 (2021).
7. M.E. Fisher. Critical phenomena. In: *Proc. the International School of Physics “Enrico Fermi”*. Edited by M.S. Green (Academic Press, 1971).
8. V. Privman, M.E. Fisher. Finite-size effects at first-order transitions. *J. Stat. Phys.* **33**, 385 (1983).
9. D.N. Zubarev, V.G. Morozov, G. Ropke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol. 1, Basic Concepts, Kinetic Theory* (Akademie, 1996) [ISBN: 3-05-501709-9].
10. D.N. Zubarev, V.G. Morozov, G. Ropke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol. 2, Relaxation and Hydrodynamic Processes* (Akademie, 1997) [ISBN: 3-05-501708-0].
11. А. Мюнстер. *Химическая термодинамика* (Мир, 1971).
12. R. Lovett, B. Baus. On the existence of free energy densities in non-uniform fluids. *Physica A* **181** (3–4), 309 (1992).
13. A.V. Chalyi, A.N. Vasil'ev. Correlation properties, critical parameters and critical light scattering in finite-size systems. *J. Mol. Liquids* **84** (2), 203 (2000).

14. A.V. Chalyi, L.A. Bulavin, V.F. Chekhun, K.A. Chalyi, L.M. Chernenko, A.M. Vasilev, E.V. Zaitseva, G.V. Khrapichyk, A.V. Siverin, M.V. Kovalenko. Universality classes and critical phenomena in confined liquid systems. *Condens. Matter Phys.* **16** (2), 23008 (2013).
15. H.T. Davis, L.E. Scriven. The pair and direct correlation functions of an inhomogeneous fluid. *J. Chem. Phys.* **69** (12), 5215 (1978).
16. D.A. Gavryushenko. The distribution of components of a binary solution in the spatially bounded system. A planar pore with asymmetric near-wall potential. *Ukr. J. Phys.* **53** (12), 1161 (2008).
17. L.A. Bulavin, D.A. Gavryushenko, V.M. Sysoev. Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded system. *Ukr. J. Phys.* **52** (10), 934 (2007).

Одержано 18.09.24

D.A. Gavryushenko

A CHANGE IN THE CHEMICAL
POTENTIAL IN LIQUIDS UNDER THE ACTION
OF RADIATION AND AN EXTERNAL FIELD

The influence of the spatial confinement and radiation on the thermodynamic behavior of the equilibrium properties of liquid systems has been studied. The theory of spatially confined inhomogeneous liquids has been generalized in order to take the correlation effects in such systems into account. The obtained results allow the spatial distribution of the density in binary liquid systems subjected to the action of radiation and external fields to be calculated in a wide range of thermodynamic parameters.

Keywords: phase transition, critical phenomena, chemical potential, spatially confined system, equilibrium thermodynamics.