

А.М. ГРИГОР'ЄВ,<sup>1</sup> О.К. МИРОНЕНКО,<sup>1</sup> Д.А. ГАВРЮШЕНКО<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033;

e-mails: andgrigoriev@knu.ua, okmyronenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут проблем безпеки атомних електростанцій

(Вул. Лисогірська, 12, Київ 03028; e-mail: d.g.gavryushenko@knu.ua)

## ВПЛИВ ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ МОДЕЛЬНИХ РІДИН

УДК 538.9

*Опромінення, зокрема радіаційне, є одним з чинників впливу на молекулярні механізми фізіологічних процесів в людському організмі. Здебільшого цей вплив проявляється в зміні хімічного складу або локальному нагріванні, що виводить систему з рівноважного стану. Сучасні підходи до вивчення цих ефектів базуються на моделюванні змін конфігураційної ентропії й хімічних потенціалів рідин у процесі опромінення. У межах такого підходу рідина розглядається як двокомпонентний розчин збуджених і незбуджених молекул, які мають різні типи взаємодії. Метою роботи була розробка модельних потенціалів взаємодії між збудженими й незбудженими молекулами. Показано, що взаємодія між збудженими частинками є короткодійною й має характер відштовхування. Взаємодія між збудженою і незбудженою частинками є далекодійною й може мати характер як притягання, так і відштовхування. За допомогою термодинамічної теорії збурень було оцінено зміну хімічного потенціалу збудженої частинки відносно незбудженої.*

*Ключові слова:* міжмолекулярна взаємодія, фізика рідин, вплив опромінення на термодинамічні властивості.

### 1. Вступ

Керування властивостями рідин здійснюється за допомогою впливу на них зовнішніх чинників: електричних та магнітних полів, тиску, оптичного й радіаційного опромінення [1–4]. Якщо властивості рідин або рідинних систем помітно змінюються в результаті зміни керуючих зовнішніх параметрів, то вони називаються смарт рідинами [5]. Дослідження останніх, у свою чергу, є предметом такої

перспективної для прикладних застосувань науки як мікрофлюїдика, тобто фізика рідин у малих об'ємах [3, 4]. Дуже часто маніпуляція властивостями рідинних середовищ здійснюється за допомогою зовнішніх чинників не безпосередньо, а через зміну деякої “проміжної” властивості. Наприклад, для спрямування рідини по мікроскопічним каналам використовують термокапілярний ефект [6], завдяки якому змінюється коефіцієнт поверхневого натягу під час опромінення. У цьому випадку вважається, що зміна поверхневого натягу спричинюється локальним підвищенням температури. Тобто вплив зовнішнього поля зводиться до локального розсіяння енергії цього поля.

З іншого боку, відомо, що опромінення спричинює появу деякої кількості збуджених молекул.

Цитування: Григор'єв А.М., Мироненко О.К., Гаврюшенко Д.А. Вплив випромінювання на хімічний потенціал модельних рідин. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 11, 782 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Водночас характер потенціалу взаємодії їх з незбудженими молекулами змінюється не тільки кількісно, але й якісно – з притягального короткодійного (обернено пропорційно шостій степені відстані) на далекодійний (обернено пропорційно третій степені відстані), який може бути як притягальним, так і відштовхувальним [2, 7, 8]. Наскільки цей факт може впливати на властивості рідин та рідинних систем, зокрема теплофізичні, залишається незрозумілим. Якщо такий вплив за допомогою зміни потенціалу взаємодії виявиться помітним, то використання такого ефекту відкриває перспективи більш тонкого і розумного способу маніпуляції властивостями молекулярних рідин, що, у свою чергу, стане фундаментом для розробки нових технологій в галузі мікроробототехніки та біотехнології.

Вплив опромінення на властивості рідин і рідинних систем, зокрема молекулярних, у більшості робіт розглядається у двох аспектах: 1) вплив опромінення, який полягає в зміні хімічного складу опроміненої рідини. Переважно мова йде про утворення вільних радикалів і дисоціацію молекул на йони, тобто те, що називають явищем радіолізу [9]; 2) вплив опромінення, який полягає у локальному зростанні температури рідини в результаті його поглинання, що призводить до появи градієнта температури й виникнення відповідних нерівноважних процесів [10–12].

Проте, на сьогоднішній день відомі ефекти дії опромінення на рідинні системи, які не можуть бути пояснені зміною складу або локальним зростанням температури. Мова йде, зокрема, про помітне зростання швидкості випаровування рідин, як однокомпонентних, таких як вода [13, 14] або спирти [14, 15], так і розчинів [16].

Більш глибокий підхід до вивчення цих явищ, який базується на визначенні зміни конфігураційної ентропії та хімічних потенціалів компонент системи при опроміненні, був розвинутий у роботах [17, 18]. Зокрема, було зроблено висновок про те, що дія радіаційного опромінення призводить до збудження молекул у різних фазах, що, у свою чергу, призводить до зменшення значення хімічного потенціалу. Внаслідок цього змінюються фазові рівноваги рідинних систем при їх опроміненні, а також змінюється кінетика утворення нової фази. Ключовим припущенням у межах запропонованого підходу є розгляд рідинних систем як двокомпо-

нентного розчину, який складається зі збуджених і незбуджених молекул, які вважаються різними частинками. Наступним логічним кроком є застосування тих чи інших моделей розчинів. Першим наближенням є модель ідеального розчину, за допомогою якої були отримані оцінки зміни параметрів кривих співіснування різних фаз із рідкою фазою при опроміненні таких систем. У подальшому була також проаналізована модель регулярного розчину [19]. Проте, той факт, що потенціал взаємодії збудженої й незбудженої молекул має якісно інший характер ніж потенціал взаємодії між молекулами в основному електронному стані, суперечить початковим припущенням стосовно характеру взаємодії, які лежать в основі статистичного обґрунтування моделей регулярного розчину, тим більше це стосується моделі ідеального розчину [20]. У зв'язку з цим, виникає необхідність дослідження моделей розчинів збуджених і незбуджених молекул з урахуванням реалістичних потенціалів їх взаємодії та подальшого аналізу їхніх теплофізичних властивостей.

## 2. Модель потенціалу міжмолекулярної взаємодії

Отже, перед нами постала задача розробити та обґрунтувати моделі взаємодії збуджених і незбуджених частинок. Іншими словами, запропонувати потенціали взаємодії між ними, для того щоб у подальшому використовувати їх для обчислення різних теплофізичних властивостей методом Монте-Карло або молекулярної динаміки. Розглянемо спочатку взаємодію між незбудженими частинками. Однією з найпоширеніших моделей, які описують таку взаємодію, є модель, в якій потенціал взаємодії описується формулою Леннарда-Джонса [2]:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де  $\sigma$  – ефективний діаметр атома,  $\varepsilon$  – енергетичний параметр,  $r$  – відстань між центрами взаємодіючих атомів.

Функціональний вигляд притягальної частини цього потенціалу є теоретично обґрунтованим на основі квантово-механічної теорії збурень. Порівняємо її з формулою Лондона [7, 8] для потенці-

альної енергії дисперсійної взаємодії:

$$\phi(r) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3\hbar}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \frac{1}{r^6}. \quad (2)$$

Тут  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  – коефіцієнти поляризованості молекул, а  $\omega_1$  і  $\omega_2$  – частоти переходів.

Зауважимо, що формула Лондона є точною для дворівневого випадку, тобто якщо існують лише основний стан і один збуджений стан молекули. Коефіцієнт поляризованості  $\alpha$ , точніше комбінація  $\alpha/4\pi\epsilon_0$  має розмірність  $m^3$  і за порядком величини дорівнює “ефективному об’єму” молекули. Таким чином, ми можемо прирівняти параметр  $\sigma$  у потенціалі Леннарда–Джонса до

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}} \quad (3)$$

або

$$\sigma_{12} = \sqrt[6]{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2}},$$

якщо мова йде про взаємодію різносортих молекул. Енергетичний параметр в потенціалі Леннарда–Джонса буде мати вираз

$$\epsilon_{12} = \frac{3}{8} \frac{\hbar\omega_1\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}.$$

Якщо набір енергетичних рівнів однаковий (що має місце у випадку взаємодії збудженої і незбудженої молекул), то

$$\epsilon = \frac{3}{8} \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (4)$$

Для того, щоб знайти вираз для потенціалу взаємодії між збудженою і незбудженою молекулами, ми скористалися результатами роботи Бострьома та Нінхема [21], в якій було отримано вираз для енергії дисперсійної взаємодії між збудженою і незбудженою частинками:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\alpha}{\epsilon r^3} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (5)$$

Кут  $\theta$  – це кут між напрямком перехідного дипольного моменту молекули  $\langle 1|\hat{\mathbf{d}}|0\rangle$  і прямою, що сполучає збуджену і незбуджену молекули. Тут  $|1\rangle$  і  $|0\rangle$  – збуджений та основний стани молекули відповідно.

Скориставшись зв’язком між параметрами потенціалу Леннарда–Джонса  $\sigma$  і  $\epsilon$  з частотою переходу на збуджений рівень  $\omega$  та коефіцієнтом поляризованості  $\alpha$  (3) і (4), запишемо вираз для дисперсійної енергії (5) у вигляді

$$\phi(r) = \sigma^3 \frac{8\epsilon}{3\epsilon} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3}.$$

Остаточно отримаємо такий вираз для потенціалу взаємодії між збудженою і незбудженою молекулами

$$\phi(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + 4\epsilon C \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (6)$$

де  $C = 2/3\epsilon$ . Сталу  $C$ , на нашу думку, доречно розглядати як деякий підгоночний параметр моделі.

Для того, щоб знайти вираз для потенціалу взаємодії між збудженими молекулами  $a$  і  $b$ , ми розглянули вираз для дисперсійної енергії як поправки другого порядку до енергії в межах квантово-механічної теорії збурень:

$$\Delta E_{kl} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \times \sum_{m,n \neq k,l} \frac{|\langle k|\hat{\mathbf{d}}_a|m\rangle|^2 |\langle l|\hat{\mathbf{d}}_b|n\rangle|^2}{(E_m^a - E_k^a) + (E_n^b - E_l^b)}.$$

Якщо знехтувати усіма рівнями крім основного і першого збудженого, тобто розглядати дворівневу модель, то відповідні поправки для енергії основного і збудженого станів будуть однаковими за величиною, але різними за знаком. Дійсно

$$\begin{aligned} \Delta E_{00} &= -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \frac{|\langle 0|\hat{\mathbf{d}}_a|1\rangle|^2 |\langle 0|\hat{\mathbf{d}}_b|1\rangle|^2}{(E_1^a - E_0^a) + (E_1^b - E_0^b)} = \\ &= \frac{|\langle 0|\hat{\mathbf{d}}_a|1\rangle|^2 |\langle 0|\hat{\mathbf{d}}_b|1\rangle|^2}{(E_0^a - E_1^a) + (E_0^b - E_1^b)} = -\Delta E_{11}. \end{aligned}$$

Отже, можна зробити висновок, що дисперсійна взаємодія збуджених молекул має характер відштовхування. Це дає нам право записати потенціал взаємодії для збуджених молекул як

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (7)$$

### 3. Термодинамічна теорія збурень

Запишемо гамільтоніан системи збуджених і незбуджених частинок

$$H = \sum_{i=1}^{N_g} \frac{\mathbf{P}_i^{g2}}{2m_g} + \sum_{k=1}^{N_e} \frac{\mathbf{P}_k^{e2}}{2m_e} + U(\mathbf{x}_1^g, \dots, \mathbf{x}_{N_e}^e), \quad (8)$$

де  $N_g$  і  $N_e$  – кількість незбуджених і збуджених частинок відповідно,  $\mathbf{P}_i^g$  і  $\mathbf{P}_k^e$  – імпульс  $i$ -ої незбудженої та  $k$ -ої збудженої частинок,  $\mathbf{x}_i$  – узагальнені координати  $i$ -ої частинки, які представляють собою сукупність координат центрів мас і кутів, що задають їх орієнтацію  $\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\Omega}_i)$ . Орієнтація збуджених частинок задається напрямком миттєвого перехідного дипольного моменту. Масу незбудженої  $m_g$  і збудженої  $m_e$  молекул вважаємо однаковою  $m_g = m_e = m$ . Потенціальну енергію системи  $U$  у наближенні парної взаємодії можна записати таким чином

$$U = \sum_{i<j}^{N_g} \phi_{ij}^{gg} + \sum_{k<l}^{N_e} \phi_{kl}^{ee} + \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{k=1}^{N_e} \phi_{ik}^{ge}, \quad (9)$$

де парні потенціали взаємодії між незбудженими  $\phi^{gg}$ , збудженими  $\phi^{ee}$ , збудженими і незбудженими молекулами  $\phi^{ge}$  задаються виразами (1), (7) і (6) відповідно.

Оскільки потенціали взаємодії між збудженими частинками і між збудженими та незбудженими частинками не відрізняються на малих відстанях від потенціалу взаємодії між незбудженими частинками (вони усі мають однакову відштовхувальну складову, яка прямує до нескінченності як  $r^{-12}$  при  $r \rightarrow 0$ , див. (6), (7)), то відповідні потенціали можна представити як деякі збурення відносно потенціалу взаємодії між незбудженими частинками:

$$\phi^{ge}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \lambda) = \phi^{gg}(r_{ij}) + \lambda v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j), \quad (10)$$

$$\phi^{ee}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \mu) = \phi^{gg}(r_{ij}) + \mu w(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j), \quad (11)$$

де  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , а  $\lambda$  і  $\mu$  – параметри, які “регулюють вмикання” відповідного збурення. Коли  $\lambda = 0$  і  $\mu = 0$  маємо незбурену систему, яка складається лише з незбуджених частинок, коли  $\lambda = 1$  і  $\mu = 1$  вирази (10) і (11) збігаються з потенціалами взаємодії між збудженими і незбудженими частинками

(6) і між збудженими частинками (7). Таким чином, вирази для  $v$  і  $w$  можна записати у такому вигляді:

$$v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + 4\varepsilon C \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (12)$$

$$w(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = 8\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, \quad (13)$$

де  $r \equiv r_{ij}$ . Тепер потенціальну енергію системи можна представити як суму потенціальної енергії незбуреної системи  $U_0$ , яка складається лише з незбуджених частинок, і збурення, яке виникає за рахунок зміни потенціалів парної взаємодії збуджених частинок:

$$U = U_0 + \lambda V + \mu W, \quad (14)$$

де

$$U_0 = \sum_{i<j}^N \phi_{ij}^{gg}, \quad V = \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{k=1}^{N_e} v_{ik}^{ge}, \quad W = \sum_{k<l}^{N_e} \phi_{kl}^{ee}, \quad (15)$$

і за  $N$  позначена загальна кількість частинок  $N = N_g + N_e$ .

Вільна енергія  $F$ -збуреної системи має вигляд:

$$F = F_{id} - k_B T \ln Q \quad (\lambda = 1, \mu = 1), \quad (16)$$

де

$$Q(\lambda, \mu) = \int d\mathbf{x}_1^g \dots d\mathbf{x}_{N_e}^e \exp\left(-\frac{U(\lambda, \mu)}{k_B T}\right)$$

– конфігураційна статистична сума у разі поступового “вмикання” збурення;  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $F_{id}$  – та частина вільної енергії, яка виникає внаслідок інтегрування в статистичній сумі за імпульсами частинок [22]:

$$\frac{F_{id}}{k_B T} = -N_g \ln\left(\frac{z_g e}{N_g \lambda_g^3}\right) - N_e \ln\left(\frac{z_e e}{N_e \lambda_e^3}\right). \quad (17)$$

Тут  $z_g$  і  $z_e$  – статистичні суми по внутрішніх ступенях вільності незбудженої і збудженої молекул,  $\lambda_g$  і  $\lambda_e$  – відповідні хвилі де Бройля. Надалі будемо вважати, що  $z_g = z_e = z$  і  $\lambda_g = \lambda_e = \lambda$ .

Виразити вільну енергію збуреної системи через характеристики незбуреної системи можна розвинувши  $F(\lambda, \mu)$  в ряд за  $\lambda$  і  $\mu$  та прирівнявши їх до одиниць одиниць. З точністю до лінійних доданків маємо [22]:

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 + \langle W \rangle_0, \quad (18)$$

де

$$F_0 = F_{id} - k_B T \ln Q_0, \quad (19)$$

$\langle \dots \rangle_0$  означає усереднення за допомогою незбуреної конфігураційної функції розподілу, а  $Q_0 \equiv \equiv Q(\lambda = 0, \mu = 0)$ . Середні значення енергії збурення виражаються за допомогою двохчастинкових функцій розподілу  $n_2^{ge}$  і  $n_2^{ee}$  [22]:

$$\langle W \rangle_0 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1^e \mathbf{x}_2^e w(\mathbf{x}_1^e, \mathbf{x}_2^e) n_2^{ee}(\mathbf{x}_1^e, \mathbf{x}_2^e), \quad (20)$$

$$\langle V \rangle_0 = \int d\mathbf{x}_1^g \mathbf{x}_1^e v(\mathbf{x}_1^g, \mathbf{x}_1^e) n_2^{ge}(\mathbf{x}_1^g, \mathbf{x}_1^e), \quad (21)$$

де

$$n_2^{ee}(\mathbf{x}_1^e, \mathbf{x}_2^e) = N_e(N_e - 1) \int' d\mathbf{x}_1^g \dots \mathbf{x}_{N_e}^e \frac{e^{-\frac{U_0}{k_B T}}}{Q_0}, \quad (22)$$

$$n_2^{ge}(\mathbf{x}_1^g, \mathbf{x}_1^e) = N_g N_e \int' d\mathbf{x}_1^g \dots \mathbf{x}_{N_e}^e \frac{e^{-\frac{U_0}{k_B T}}}{Q_0}. \quad (23)$$

Знак штрих у інтеграла у формулі (22) означає, що інтегрування не виконується за змінними  $\mathbf{x}_1^e$  і  $\mathbf{x}_2^e$ , а у формулі (23) – за змінними  $\mathbf{x}_1^g$  і  $\mathbf{x}_1^e$ . Формули (20) і (21) можна спростити далі, використовуючі той факт, що функція  $w$  залежить лише від  $r_{12}^{ee}$ , а  $v$  залежить від  $r_{11}^{ge}$ ,  $\Omega_1^g$  та  $\Omega_1^e$ . Маємо

$$\begin{aligned} \langle W \rangle_0 &= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1^e d\mathbf{r}_2^e w(r_{12}^{ee}) \rho_2^{ee}(\mathbf{r}_1^e, \mathbf{r}_2^e) = \\ &= \frac{\mathcal{V} \rho_e^2}{2} \int d\mathbf{r}_{12}^{ee} w(r_{12}^{ee}) g_2^{ee}(r_{12}^{ee}) = \frac{\mathcal{V} \rho_e^2}{2} \langle w \rangle, \end{aligned} \quad (24)$$

де  $\mathcal{V}$  – об'єм системи,  $\rho_e = N_e/\mathcal{V}$  – чисельна густина збуджених частинок,  $\langle w \rangle$  – відповідний інтеграл. Тут ми скористалися тим, що в однорідній та ізотропній системі зв'язок між дво-частинковою  $n_2$  і координатною дво-частинковою  $\rho_2$  функціями розподілу має вигляд  $n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = (4\pi)^{-2} r_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (4\pi)^{-2} \rho^2 g_2(r_{12})$ , де  $g_2$  – радіальна функція розподілу [22].

Далі

$$\langle V \rangle_0 = \frac{\rho_g \rho_e}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{x}_1^g d\mathbf{x}_1^e v(\mathbf{r}_{11}^{ge}, \Omega_1^g, \Omega_1^e) g_2^{ge}(r_{11}^{ge}). \quad (25)$$

Потенціал збурення зручно представити як суму двох доданків  $v = v_i(r_{11}^{ge}) + v_a(r_{11}^{ge}) P_2(\cos \theta)$ , для того щоб виділити орієнтаційну частину. Тут

$P_2(\cos \theta)$  – поліном Лежандра другого степеня, а  $v_i$  і  $v_a$  задаються виразами:

$$v_i(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, \quad v_a(r) = 8\varepsilon C \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3. \quad (26)$$

За допомогою формули додавання сферичних функцій [22] можна представити орієнтаційну частину потенціалу збудження у такому вигляді

$$P_2(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2 \cdot 2 + 1} \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}(\Omega) Y_{2m}^*(\Omega^e),$$

де  $\Omega$  – кути, які задають орієнтацію вектора, що сполучає центри двох частинок. Перейшовши до нових змінних  $\mathbf{r}_{11}^{ge} = \mathbf{r}_1^g - \mathbf{r}_1^e$  і  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1^g + \mathbf{r}_1^e)/2$  і проінтегрувавши за  $\mathbf{R}$  і  $\Omega$ , матимемо

$$\langle V \rangle_0 = \mathcal{V} \rho_e \rho_g \int d\mathbf{r}_{11}^{ge} g_2^{ge}(r_{11}^{ge}) v_i(r_{11}^{ge}) = \mathcal{V} \rho_e \rho_g \langle v \rangle. \quad (27)$$

За допомогою виразів (17), (18), (19), (24) і (27) можна знайти значення хімічних потенціалів збуджених  $\mu_e$  і незбуджених  $\mu_g$  частинок:

$$\mu_g = \frac{\partial F}{\partial N_g} = \mu_g^\circ + k_B T \ln \rho_g + \mu_g^{ex} + \rho_e \langle v \rangle, \quad (28)$$

$$\mu_e = \frac{\partial F}{\partial N_e} = \mu_e^\circ + k_B T \ln \rho_e + \mu_e^{ex} + \rho_g \langle v \rangle + \rho_e \langle w \rangle, \quad (29)$$

де

$$\mu_g^\circ = -k_B T \ln \frac{z_g}{\lambda_g^3}, \quad \mu_e^\circ = -k_B T \ln \frac{z_e}{\lambda_e^3}$$

– хімічні потенціали збудженої і незбудженої частинки у “стандартному стані” ( $\rho = 1$ );

$$\frac{\mu_g^{ex}}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial N_g} \ln \frac{Q_0}{V^{N_g + N_e}} = \ln \frac{Q_0(N_g + 1, N_e)}{V Q_0(N_g, N_e)}, \quad (30)$$

$$\frac{\mu_e^{ex}}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial N_e} \ln \frac{Q_0}{V^{N_g + N_e}} = \ln \frac{Q_0(N_g, N_e + 1)}{V Q_0(N_g, N_e)} \quad (31)$$

– надлишкові частини хімічного потенціалу, тобто ті частини роботи по “створенню” частинки у системі, які виникають внаслідок міжчастинкової взаємодії. Частинні похідні у (28), (29), (30) і (31) беруться за сталого об'єму  $\mathcal{V}$ , сталої температури  $T$  і кількості частинок “протилеглого” сорту  $N_e$  або  $N_g$ . Якщо вважати обертальну, коливальну та електронну статистичну сумму молекули в

основному і збудженому станах однаковими, то хімічні потенціали у “стандартних станах”  $\mu_g^o$  і  $\mu_e^o$  можна вважати однаковими. Також однаковими є надлишкові частини хімічних потенціалів  $\mu_g^{ex}$  і  $\mu_e^{ex}$ , оскільки у незбудженому стані взаємодія між частинками обох сортів однакова. Таким чином, різниця між хімічним потенціалом збудженої і незбудженої частинки  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$  дорівнює

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{\rho_e}{\rho_g} + (\rho_e - \rho_g)\langle v \rangle + \rho_e \langle w \rangle. \quad (32)$$

Якщо кількість збуджених частинок набагато менша ніж кількість незбуджених  $N_e \ll N_g \approx N$ , то вираз (32) можна спростити до

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln x_e - \frac{\rho \langle v \rangle}{k_B T}, \quad (33)$$

де  $x_e = N_e/N_g \approx N_e/N$  – мольна частка збуджених частинок. Перший доданок у правій частині (33) є “ідеально-розчинниковим”, який виникає внаслідок появи частинок нового сорту, а другий доданок характеризує зміну хімічного потенціалу внаслідок зміни потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

#### 4. Висновки

У статті запропоновано модельні потенціали взаємодії між збудженими й незбудженими частинками та між збудженими частинками. Взаємодія між збудженими частинками є короткодіючою і має характер відштовхування. Взаємодія між збудженою і незбудженою частинками є далекодіючою і може мати характер як притягання, так і відштовхування. У припущенні, що опромінена рідина є сукупністю незбуджених і збуджених молекул, за допомогою термодинамічної теорії збурення в лінійному наближенні отримано вираз для хімічного потенціалу молекули при її збудженні. У випадку невеликих доз опромінення (концентрацій збуджених частинок) різниця хімічного потенціалу збудженої і незбудженої частинки складається з двох доданків: ідеально-розчинникового й такого, що виникає внаслідок зміни потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

*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. P. Abgrall, Nam-Trung Nguyen. *Nanofluidics* (Artech House, 2009).
2. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМА, 2006) ISBN 966-7653-32-3.
3. J. Berthier, P. Silberzan. *Microfluidics for Biotechnology. 2nd edition* (Artech House, 2010).
4. H. Bruus. *Theoretical Microfluidics* (Oxford University Press, 2008).
5. I. Chopra, J. Sirohi. *Smart Structures Theory*. (Cambridge University Press, 2013).
6. J. Berthier. *Microdrops and Digital Microfluidics* (William Andrew Publishing, 2008).
7. J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces. 3rd edition* (Academic Press, 2011).
8. I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials* (John Wiley and Sons, 2006).
9. G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, Ch. Ekberg. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry. 4th edition* (Academic Press, 2013).
10. J.I. Castor. *Radiation Hydrodynamics* (Cambridge University Press, 2004).
11. G.C. Pomraning. *Equations of Radiation Hydrodynamics* (Pergamon Press, 1973).
12. L.C. Woods. *The Thermodynamics of Fluid Systems* (Clarendon Press, 1975).
13. Guangxin Lv, Yaodong Tu, J.H. Zhang, Gang Chen. Photomolecular effect: Visible light interaction with air–water interface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **121** e2320844121 (2024).
14. A.V. Brytan, G.M. Verbinska, V.M. Sysoev, V.L. Karbovskiy, T.V. Kleshchonok. The liquid droplets evaporation for low pressure’s values under low-power irradiation with different frequencies at the optical range. *Ukr. J. Phys.* **56**, 456 (2011).
15. O.V. Korobko, A.V. Brytan, G.M. Verbinska, D.A. Gavyushenko. Effect of ultraviolet radiation on evaporation of suspended alcohol droplets. *Ukr. J. Phys.* **60**, 318 (2015).
16. L.A. Bulavin, A.V. Brytan, G.M. Verbinska, Ya.O. Stepowyi. Model for evaporation of droplets of ideal alcohol solutions in diffusive and transient regimes. *Ukr. J. Phys.* **67**, 592 (2022).
17. L.A. Bulavin, K.V. Cherevko, D.A. Gavyushenko, V.M. Sysoev, T.S. Vlasenko. Radiation influence on the temperature-dependent parameters of fluids. *Phys. Rev. E* **93**, 032133 (2016).
18. D.A. Gavyushenko, K.V. Taradii. Influence of radiation on physical properties of liquids. *Ukr. J. Phys.* **60**, 763 (2015).

19. N. Atamas, D. Gavryushenko, V. Bardik, K. Taradii, M. Lazarenko, O. Alekseev, J.R. Gearheart, A. Miroshnichenko, G. Taranyik. The influence of radiation emission on the thermodynamic and structural dynamic properties of liquid biosystems. *Pramana J. Phys.* **94**, 77 (2020).
20. A. Ben-Naim. *Molecular Theory of Solutions* (Oxford University Press, 2006).
21. M. Bostrom, B.W. Ninham. Atomic resonance interaction in dielectric media. *Phys. Rev. A* **69**, 054701 (2004).
22. C.G. Gray, K.E. Gubbins. *Theory of Molecular Liquids. Vol. 1: Fundamentals* (Oxford University Press, 1984).

Received 17.07.25

A.N. Grigoriev,  
O.K. Myronenko, D.A. Gavryushenko

RADIATION EFFECT  
ON THE CHEMICAL POTENTIAL  
OF MODEL LIQUIDS

Irradiation, in particular with electromagnetic radiation, is one of the factors affecting the molecular mechanisms of physio-

logical processes in the human body. In most cases, this influence manifests itself via a change in the chemical composition (radiolysis) or local heating, which invokes nonequilibrium processes. Modern approaches to studying these effects are based on modeling changes in the configurational entropy and chemical potentials of liquids under irradiation. Within this framework, a liquid is considered a two-component solution of excited and unexcited molecules that interact through forces of different types. The goal of this work is to develop some model interaction potentials between the excited and unexcited molecules. It is shown that the interaction between the excited particles is short-range and repulsive. The interaction between the excited and unexcited particles is long-range and can be either attractive or repulsive. Using the thermodynamic perturbation theory, a change in the chemical potential of excited particles with respect to that of unexcited ones is estimated.

*Keywords:* intermolecular interaction, physics of liquids, radiation effect, thermodynamic properties.