

7. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. - Москва: Мир, 1952.
8. Phase transitions and critical phenomena, edited by C. Domb, M.S. Green. - New York: Academic Press, V. 3, P.1, 1974.
9. Domb C. // Adv. in Phys. - 1960. - V. 9, nos. 34, 35. - P.
10. Вихренко В. С., Бокун Г. С. // Труды БГТУ - 1997. - Вып. 5. Сер. IV - физ. - мат. науки. - С. 20.
11. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. Труды БГТУ. - 1998. - Вып. 6, Сер. IV - физ.-мат. науки. и информатика. - С.28.
12. Binder K. and Landau D. P. // Phys. Rev. - 1980 - V. B21. - P. 1941.
13. Uebing C. and Gomer G. // J. Chem. Phys. - 1991. - V. 95. - P. 7636.
14. Uebing C. and Gomer G. // Surf. Sci. - 1997. - V. 33. - P. 381.
15. Хуанг К. Статистическая механика. - Москва: Мир, 1966.

УДК 533.9

В. В. Белов, доцент

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

The symmetric model of an electrolyte is considered. The solvent is taken into account by the dielectric permeability constant. The closed system of nonlinear integral equations for the effective potentials defining a pair distribution functions of ions is obtained. The results of its numerical solution are analysed.

Рассмотрим простейшую схему описания равновесной системы из  $N$  заряженных частиц в объеме  $V$  в режиме электролита, когда растворитель учитывается только с помощью постоянной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , основываясь на подходе, предложенном в работе [1]. Конфигурационный интеграл такой системы имеет вид

$$Q_N = \int_V d1 \cdots \int_V dN \exp[-\beta U_N], \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;

$$U_N = \Phi_N^s + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{ \Phi^s(i, j) + \Phi^c(i, j) \} \quad (2)$$

— потенциальная энергия системы, причем  $\Phi^s$  и  $\Phi^c$  — потенциалы короткодействующего и кулоновского взаимодействия частиц;  $e_i$  — заряд, а  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го иона, для сокращения записи в дальнейшем обозначаемый просто его номером.

Интегрирование гиббсовской функции  $\exp[-\beta U_N]$  по каким-либо переменным приводит, как известно [2], к частичным функциям распределения  $F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ , для которых могут быть выбраны различные и, вообще говоря, неэквивалентные представления. Здесь используется представление, предложенное в работе [3], в соответствии с которым одно- и двухчастичные функции выглядят так:

$$F_\mu(1) = Q_\mu^{-1} \exp[-\beta \phi_\mu(1)] \quad (3)$$

$$F_{\mu\nu}(1,2) = (Q_\mu Q_\nu)^{-1} \exp\left\{-\beta[\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \phi_{\mu\nu}(1,2)]\right\} \quad (4)$$

Здесь греческими символами обозначены сорта частиц, которых должно быть по меньшей мере два для обеспечения электронейтральности системы,  $\Phi$  равно сумме короткодействующей и кулоновской составляющих взаимодействия, одно- и двухчастичные потенциалы средних сил  $\phi_\mu$  и  $\phi_{\mu\nu}$  определяются выражениями

$$\exp[-\beta \phi_\mu(1)] = \sum_v \frac{c_v}{Q_v} \int d2 \exp\left\{-\beta[\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \phi_{\mu\nu}(1,2)]\right\}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \exp[-\beta \phi_{\mu\nu}(1,2)] &= \\ &= \sum_\lambda \frac{c_\lambda}{Q_\lambda} \int d3 \exp\left\{-\beta[\Phi_{\mu\lambda}(1,3) + \Phi_{\nu\lambda}(2,3) + \phi_{\mu\nu\lambda}(1,2,3)]\right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

где  $c_\lambda = N_\lambda / N$ ,  $N_\lambda$  — число частиц сорта  $\lambda$ , а

$$Q_\lambda = \int_V d1 \exp[-\beta \phi_\lambda(1)], \quad (7)$$

причем

$$Q_N = \prod_\lambda Q_\lambda^{N_\lambda}. \quad (8)$$

Выражения (5) и (6) вытекают из определений (3),(4) и интегральной связи между функциями распределения различных порядков:

$$F_{\mu}(1) = \sum_v c_v \int_V d2 F_{\mu\nu}(1,2), \quad (9)$$

$$F_{\mu\nu}(1,2) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \int_V d3 F_{\mu\nu\lambda}(1,2,3). \quad (10)$$

Как и во всяком подходе, основанном на частичных функциях распределения, в итоге имеет место известная проблема замыкания системы зацепляющихся уравнений, в данном случае – интегральных.

Процедуру замыкания здесь будем строить так, чтобы априори удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к функциям распределения как таковым. Положительность введенных функций и симметричность их по отношению к перестановке частиц очевидны из самого определения, а соблюдение нормировки обеспечивается тем, что эффективные потенциалы определяются уравнениями, фактически вытекающими из нормировочных условий.

Представим старшие потенциалы средних сил в следующем виде [3]:

$$\Phi_{\mu\nu}(1,2) = \frac{N-2}{N-1} [\Phi_{\mu}(1) + \Phi_{\nu}(2)] + \omega_{\mu\nu}(1,2), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\nu\lambda}(1,2,3) &= \frac{N-3}{N-1} [\Phi_{\mu}(1) + \Phi_{\nu}(2) + \Phi_{\lambda}(3)] + \\ &+ \frac{N-3}{N-2} [\omega_{\mu\nu}(1,2) + \omega_{\mu\lambda}(1,3) + \omega_{\nu\lambda}(2,3)] + \omega_{\mu\nu\lambda}(1,2,3). \end{aligned} \quad (12)$$

Такое представление эффективных потенциалов позволяет осуществить систематическую процедуру получения замкнутых интегральных уравнений отбрасыванием величин  $\omega$  соответствующих порядков. Однако уже случай, когда  $\omega_{\mu\nu\lambda} \neq 0$ , представляется мало реалистичным с точки зрения возможностей современной вычислительной техники. Положим поэтому  $\omega_{\mu\nu\lambda} = 0$  и подставим (11), (12) в (5) и (6), в результате чего получим замкнутую систему уравнений

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\beta\Phi_{\mu}(1)}{N-1}\right] &= \\ &= \sum_v \frac{c_v}{Q_v} \int_V d2 \exp\left\{-\beta\left[\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \frac{N-2}{N-1}\Phi_{\nu}(2) + \omega_{\mu\nu}(1,2)\right]\right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\beta\left[\frac{\varphi_\mu(1)+\varphi_\nu(2)}{N-1}+\frac{\omega_{\mu\nu}(1,2)}{N-2}\right]\right\}= \\ & =\sum_\lambda\frac{c_\lambda}{Q_\lambda}\int d^3\exp\left\{-\beta\left[\Phi_{\mu\lambda}(1,3)+\Phi_{\nu\lambda}(2,3)+\frac{N-2}{N-1}\varphi_\lambda(3)+\right.\right. \\ & \left.\left.+\frac{N-3}{N-2}(\omega_{\mu\lambda}(1,3)+\omega_{\nu\lambda}(2,3))\right]\right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Учтем далее, что рассматриваемая система однородна, а  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $N_\mu \rightarrow \infty$  при конечном значении  $\rho=N/V$ . При этом одностичные функции превращаются в константы, т.е.  $\varphi_\mu(1) \equiv \varphi_\mu$ , тогда  $Q_\mu = V \exp(-\beta\varphi_\mu)$ . Подынтегральные выражения в (13), (14) необходимо регуляризовать, отняв единицу от экспоненциальных множителей. Далее разложим экспоненты, содержащие показатели  $O(N^{-1})$ , в ряды, в результате чего получим

$$\begin{aligned} & \beta(\varphi_\mu + \sum_\nu c_\nu \varphi_\nu) = \\ & -\sum_\nu \rho c_\nu \int_V d^2 \left\{ \exp[-\beta(\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \omega_{\mu\nu}(1,2))] - 1 \right\} + O(N^{-1}), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & \beta \left[ \varphi_\mu + \varphi_\nu + 2 \sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda + \omega_{\mu\nu}(1,2) \right] = \\ & = -\sum_\lambda \rho c_\lambda \int_V d^3 \left\{ \exp[-\beta(\Phi_{\mu\lambda}(1,3) + \Phi_{\nu\lambda}(2,3) + \omega_{\mu\lambda}(1,3) + \right. \\ & \left. + \omega_{\nu\lambda}(2,3))] - 1 \right\} + O(N^{-1}). \end{aligned} \quad (16)$$

Численное решение последних уравнений после перехода к термодинамическому пределу представляется проблематичным в силу слишком медленного убывания на бесконечности кулоновской составляющей межчастичного взаимодействия, поэтому попытаемся представить их в таком виде, чтобы возможность отыскания решения не вызывала сомнений.

Сначала следует отметить, что функции  $\omega$  ни при каких условиях не могут быть короткодействующими, ибо в противном случае не-

возможно обеспечение правильного поведения на бесконечности бинарных функций распределения

$$g_{\mu\nu}(1,2) = \exp \left\{ -\beta \left[ \Phi_{\mu\nu}^s(1,2) + \Phi_{\mu\nu}^c(1,2) + \omega_{\mu\nu}(1,2) \right] \right\} \quad (17)$$

и, следовательно, само существование термодинамических величин, которые выражаются через  $\varphi_\mu$  (см. (7), (8)), определяемых соотношением (15). Стало быть, короткодействующей, в принципе, может быть лишь сумма кулоновского потенциала и  $\omega$ . Введем для нее обозначение  $\Omega = \Phi^c + \omega$ . Тогда равенства (15), (16) примут вид

$$\begin{aligned} \beta(\varphi_\mu + \sum_v c_v \varphi_v) = \\ = -\sum_v \rho c_v \int_V d^2 \left\{ \exp \left[ -\beta \left( \Phi_{\mu\nu}^s(1,2) + \Omega_{\mu\nu}(1,2) \right) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{\mu\nu}(1,2) = \beta \Phi_{\mu\nu}^c(1,2) - \beta(\varphi_\mu + \varphi_\nu + 2 \sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda) - \\ - \sum_\lambda \rho c_\lambda \int_V d^3 \left\{ \exp \left[ -\beta \left( \Phi_{\mu\lambda}^s(1,3) + \Phi_{\nu\lambda}^s(2,3) + \Omega_{\mu\lambda}(1,3) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \Omega_{\nu\lambda}(2,3) \right) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}). \end{aligned} \quad (19)$$

Структура последнего уравнения допускает его дальнейшее преобразование при помощи выделения в явном виде слагаемых, имеющих смысл «шубы», одевающей «голое» электростатическое взаимодействие. Для этого прибавим к обеим частям равенства (19) одинаковые выражения:

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{\mu\nu}(1,2) + \frac{\beta^2}{2} \sum_\lambda \rho c_\lambda \int_V d^3 \left[ \Phi_{\mu\lambda}^c(1,3) \Omega_{\nu\lambda}(2,3) + \right. \\ \left. + \Phi_{\nu\lambda}^c(2,3) \Omega_{\mu\lambda}(1,3) \right] = \beta \Phi_{\mu\nu}^c(1,2) - \sum_\lambda \rho c_\lambda \int_V d^3 \left\{ \exp \left[ -\beta \left( \Phi_{\mu\lambda}^s(1,3) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \Phi_{\nu\lambda}^s(2,3) + \Omega_{\mu\lambda}(1,3) + \Omega_{\nu\lambda}(2,3) \right) \right] - 1 - \right. \\ \left. - \frac{\beta^2}{2V} \int_V d^4 \left[ \Phi_{\mu\lambda}^c(1,4) \Omega_{\nu\lambda}(2,4) + \Phi_{\nu\lambda}^c(2,4) \Omega_{\mu\lambda}(1,4) \right] \right\} - \end{aligned}$$

$$-\beta(\varphi_\mu + \varphi_\nu + 2\sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda) + O(N^{-1}). \quad (20)$$

Считая теперь функции  $\Omega$  убывающими на бесконечности настолько быстро, что все содержащие их интегралы являются сходящимися, перейдем в (20) к термодинамическому пределу. Это приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} & \beta\Omega_{\mu\nu}(1,2) + \frac{\beta^2}{2} \sum_\lambda \rho c_\lambda \int d^3 \left[ \Phi_{\mu\lambda}^c(1,3)\Omega_{\nu\lambda}(2,3) + \Phi_{\nu\lambda}^c(2,3)\Omega_{\mu\lambda}(1,3) \right] = \\ & = \beta\Phi_{\mu\nu}^c(1,2) - \sum_\lambda \rho c_\lambda \int d^3 \left\{ \exp\left[-\beta(\Phi_{\mu\lambda}^s(1,3) + \Omega_{\mu\lambda}(1,3))\right] - 1 \right\} \times \\ & \times \left\{ \exp\left[-\beta(\Phi_{\nu\lambda}^s(2,3) + \Omega_{\nu\lambda}(2,3))\right] - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Интегрирование здесь ведется по бесконечному пространству. При получении последнего уравнения были использованы асимптотическая форма соотношения (16)

$$\beta(\varphi_\mu + \sum_\nu c_\nu \varphi_\nu) = -\sum_\nu \rho c_\nu \int d^2 \left\{ \exp\left[-\beta(\Phi_{\mu\nu}^s(1,2) + \Omega_{\mu\nu}(1,2))\right] - 1 \right\} \quad (22)$$

и то обстоятельство, что внутренний интеграл в (19) есть величина  $O(N^{-1})$ , в то время как остальные слагаемые  $-O(1)$ .

Дальнейшие преобразования основываются на том, что все интегралы в (21) являются свертками двух функций. Это позволяет осуществить преобразование Фурье обеих частей (21) и получить в результате систему линейных алгебраических уравнений для фурье-образов величин  $\Omega$ , стоящих в левой части системы интегральных уравнений (21). Будем считать рассматриваемую систему двухкомпонентной с одинаковыми по величине зарядами ионов и одинаковыми короткодействующими частями для всех видов взаимодействия, тогда  $e_1 = -e_2 = e$ ,  $c_1 = c_2 = c$ , а  $\Omega_{11} = \Omega_{21}$ ,  $\Omega_{12} = \Omega_{21}$ . Разрешив с учетом этого уравнения для фурье-образов и осуществив обратное преобразование Фурье, получим следующую систему интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} \beta\Omega_{11}(r) &= \frac{\beta e^2}{\varepsilon} \frac{e^{-kr}}{r} - \rho c \int d^3 s \left[ h_{11}(s)h_{11}(|r-s|) + h_{12}(s)h_{12}(|r-s|) \right] - \\ & - \frac{\rho c k^2}{2} \int d^3 s \int d^3 s_1 \frac{e^{-ks}}{s} \left[ h_{11}(s_1) + h_{12}(s_1) \right] \left[ h_{11}(|r-s-s_1|) + \right. \end{aligned}$$

$$+ h_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}-\mathbf{s}_1|)], \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \beta\Omega_{12}(r) = & -\frac{\beta e^2}{\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - 2\rho c \int d^3s h_{11}(s) h_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - \\ & - \frac{\rho c \kappa^2}{2} \int d^3s \int d^3s_1 \frac{e^{-\kappa s}}{s} [h_{11}(s_1) + h_{12}(s_1)] [h_{11}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}-\mathbf{s}_1|) + \\ & + h_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}-\mathbf{s}_1|)]. \quad (24) \end{aligned}$$

Здесь  $\kappa = \sqrt{8\pi\rho c\beta e^2/\varepsilon}$ ,  $h=g-1$ . Как видно из этих выражений, кулоновский потенциал в них не фигурирует. Вместо него появились экранированные потенциалы дебаевского типа, входящие также в ядра интегральных уравнений в качестве обрезаящих множителей, что апостериори оправдывает сделанное ранее предположение о характере поведения функций  $\Omega$  на больших расстояниях.

При осуществлении процедуры численного решения полученных уравнений ионы рассматривались как твердые сферы диаметром  $\sigma = 4\text{ \AA}$  и было принято, что  $c=0.5$ ,  $\varepsilon=80$ , а  $T = 300^\circ\text{K}$ . Результаты представлены на рисунках 1 и 2 для плотностей  $\rho=0.1$  (кривые 1),  $\rho=0.5$  (кривые 2) и  $\rho=0.9$  (кривые 3). На них изображены радиальные функции распределения одинаково (рис.1) и противоположно заряженных ионов (рис.2).

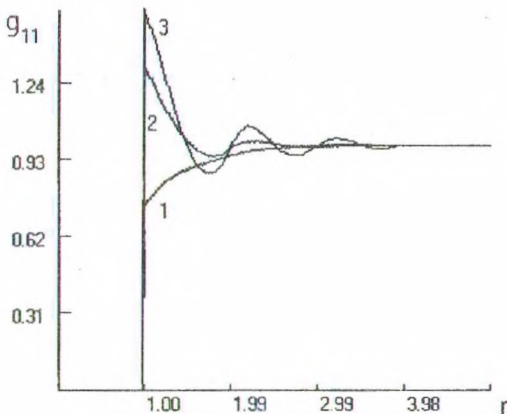


Рис. 1

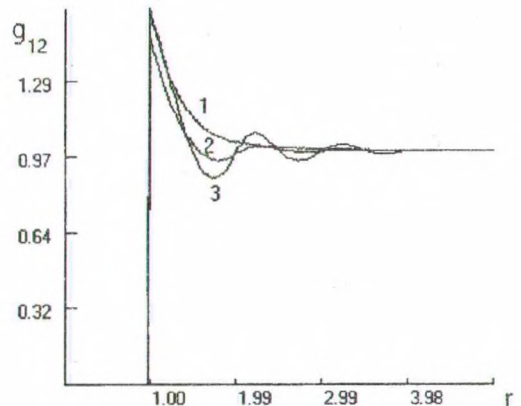


Рис.2

Поведение кривых свидетельствует о наличии сильного экранирующего эффекта среды, который проявляется не только в том, что функции распределения являются короткодействующими при всех значениях плотности, но и в том, что с увеличением последней ионы перестают «чувствовать» заряд окружающих их частиц, и в обоих случаях радиальные функции становятся осциллирующими, приобретая жидкоподобный характер. Это находится в согласии с результатами расчетов, основанных на методе Монте-Карло (см.[4]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988, т.32, № 10. С. 899-902.
2. Боголюбов Н. Н. Избранные труды, т.2, Киев, 1970.
3. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей // ДАН БССР, 1988, т.32, № 6. С. 500-503.
4. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982.

УДК 536.758

В. В. Белов, доцент;  
В. Б. Немцов, профессор

#### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДНК И БИОМЕМБРАН

The electrostatic fields of simple models of the molecule DNA as an infinite cylinder and the biomembrane as an infinite plane which are located in the electrolytic environment with constant dielectric permeability are considered. The potentials of these objects satisfy to the Poisson equation with one-partial distribution functions of ions in a right hand side. For them the nonlinear integral equations closing all system of relations are obtained. The results of numerical solution of these equations are represented.

Для рассмотрения электростатических эффектов в молекулах ДНК и биологических мембранах используются простые модели (см. [1,2]), согласно которым ДНК представляет собой бесконечно длинный равномерно отрицательно заряженный цилиндр радиуса  $a$ , а мембрана – бесконечную равномерно отрицательно заряженную плоскость с поверхностной плотностью заряда  $\rho_s$ , помещенные в бесконечную среду с постоянной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . В объеме на-