

На рис. 6 представлены зависимости от концентрации функций $F_1(0,0)$ и $F_1(0,1)$ для решеточных систем с $R=0$ и $R=-1$. Как и ранее, все результаты ССДП согласуются с результатами МКМ в пределах точности последних.

Работа выполнена при поддержке INTAS грант YSF 00-4154 и Министерства образования РБ (тема ГБ 20-007). Автор выражает искреннюю признательность доктору Кристиану Убингу (Институт исследования стали им. Макса Планка, Дюссельдорф, Германия) за любезно предоставленные данные по компьютерному моделированию решеточных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
2. Ferrando R., Scalas E. // *Surf. Sci.* 1993. № 281. – С. 178; Scalas E., Ferrando R. // *Phys. Rev.* 1995. № E49. – С. 513.
3. Kikuchi R. // *Progr. Theor. Phys. Suppl.* 1994. № 115. – С. 1.
4. Danani A., Ferrando R., Scalas E. and Torri M. // *Internat. Journ. Modern Phys.* 1997. № 11. – С. 2217.
5. Bokun G. S., Uebing C., Vikhrenko V. S., Zhuk V. A. // *Solid State Ionics.* 1997. № 119. – С. 331.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. // *Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 6.* 1998. – С. 28.
7. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Грода Я. Г., Убинг К. // *Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 7.* 1999. – С. 34.
8. Bokun G. S., Groda Y. G., Belov V. V., Uebing C., Vikhrenko V. S. // *Eur. Phys. J.* 2000. № B15 – С. 297.
9. Грода Я. Г. // *Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 7.* 1999. – С. 41.
10. Binder K., Landau D. P. // *Phys. Rev.* 1980. № B21. – С. 1941.

УДК 533.9

В.В. Белов, доцент

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С МНОГОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ

The closed system of integral equations for asymmetric solutions of strong electrolytes is obtained. The numerical solution of this system shows the appearance of effective attraction between all ions at large densities of the medium under consideration.

Рассмотрим асимметричную систему заряженных частиц в режиме электролита. Будем считать, что отрицательно заряженные ионы несут заряды $-pe$, а положительно заряженные имеют заряд e . Общее число частиц равно N и они занимают объем V , при этом растворитель учитывается только с помощью постоянной диэлектрической проницаемости ϵ . Если обозначить через N_1 число положительных ионов, а через N_2 число отрицательных ($N = N_1 + N_2$), то условие электронейтральности системы может быть записано в виде

$$N_1 e - N_2 p e = 0, \quad (1)$$

или

$$c_1 = p c_2, \quad (2)$$

где $c_\mu = N_\mu / N$, $\mu = 1, 2$. Поскольку

$$c_1 + c_2 = 1, \quad (3)$$

то

$$c_1 = p/(1+p), \quad c_2 = 1/(1+p). \quad (4)$$

В дальнейшем используется подход, предложенный в работах [1,2].

Конфигурационный интеграл такой двухкомпонентной системы имеет вид

$$Q_N = \int_V d1 \cdots \int_V dN \exp[-\beta U_N], \quad (5)$$

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

$$U_N = \Phi_N^s + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{\Phi^s(i, j) + \Phi^c(i, j)\} - \quad (6)$$

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

Интегрирование гиббсовской функции $\exp[-\beta U_N]$ по каким-либо переменным приводит, как известно [3], 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 [4], в соответствии с которым одно- и двухчастичные функции выглядят так:

$$F_\mu(1) = Q_\mu^{-1} \exp[-\beta \phi_\mu(1)], \quad (7)$$

$$F_{\mu\nu}(1,2) = (Q_\mu Q_\nu)^{-1} \exp\{-\beta [\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \phi_{\mu\nu}(1,2)]\} \quad (8)$$

Здесь греческими символами обозначены сорта частиц, Φ равно сумме короткодействующей и кулоновской составляющих взаимодействия, одно- и двухчастичные потенциалы средних сил ϕ_μ и $\phi_{\mu\nu}$ определяются выражениями

$$\exp[-\beta \phi_\mu(1)] = \sum_v \frac{c_v}{Q_v} \int_V d2 \exp\{-\beta [\Phi_{\mu\nu}(1,2) + \phi_{\mu\nu}(1,2)]\}. \quad (9)$$

$$\exp[-\beta \phi_{\mu\nu}(1,2)] =$$

$$= \sum_\lambda \frac{c_\lambda}{Q_\lambda} \int_V d3 \exp\{-\beta [\Phi_{\mu\lambda}(1,3) + \Phi_{\nu\lambda}(2,3) + \phi_{\mu\nu\lambda}(1,2,3)]\}, \quad (10)$$

а

$$Q_\lambda = \int_V d1 \exp[-\beta \phi_\lambda(1)], \quad (11)$$

причем

$$Q_N = \prod_\lambda Q_\lambda^N. \quad (12)$$

Выражения (9) и (10) вытекают из определений (7), (8) и интегральной связи между функциями распределения различных порядков:

$$F_{\mu}(1) = \sum_{\nu} c_{\nu} \int d2 F_{\mu\nu}(1,2), \quad (13)$$

$$F_{\mu\nu}(1,2) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \int d3 F_{\mu\nu\lambda}(1,2,3). \quad (14)$$

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

Используемая здесь процедура замыкания описана в работе [4] – она заключается в разложении потенциалов средних сил на неприводимые части вида

$$\varphi_{\mu\nu}(1,2) = \frac{N-2}{N-1} [\varphi_{\mu}(1) + \varphi_{\nu}(2)] + \omega_{\mu\nu}(1,2), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu\nu\lambda}(1,2,3) = & \frac{N-3}{N-1} [\varphi_{\mu}(1) + \varphi_{\nu}(2) + \varphi_{\lambda}(3)] + \\ & + \frac{N-3}{N-2} [\omega_{\mu\nu}(1,2) + \omega_{\mu\lambda}(1,3) + \omega_{\nu\lambda}(2,3)] + \omega_{\mu\nu\lambda}(1,2,3) \end{aligned} \quad (16)$$

и отбрасывании величин ω соответствующих порядков. В качестве простейшего варианта используем условие $\omega_{\mu\nu\lambda} = 0$ и подставим с учетом этого (15), (16) в (9) и (10), в результате чего получим замкнутую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\beta\varphi_{\mu}(1)}{N-1}\right] = \\ = \sum_{\nu} \frac{c_{\nu}}{Q_{\nu}} \int d2 \exp\left\{-\beta\left[\varphi_{\mu\nu}(1,2) + \frac{N-2}{N-1}\varphi_{\nu}(2) + \omega_{\mu\nu}(1,2)\right]\right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \exp\left\{-\beta\left[\frac{\varphi_{\mu}(1) + \varphi_{\nu}(2)}{N-1} + \frac{\omega_{\mu\nu}(1,2)}{N-2}\right]\right\} = \\ = \sum_{\lambda} \frac{c_{\lambda}}{Q_{\lambda}} \int d3 \exp\left\{-\beta\left[\varphi_{\mu\lambda}(1,3) + \varphi_{\nu\lambda}(2,3) + \frac{N-2}{N-1}\varphi_{\lambda}(3) + \right.\right. \\ \left. + \frac{N-3}{N-2}(\omega_{\mu\lambda}(1,3) + \omega_{\nu\lambda}(2,3))\right]\right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Будем считать далее, что рассматривая система однородна, а $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, N_{\mu} \rightarrow \infty$ при конечном значении $\rho = N/V$. При этом одночастичные функции превращаются в константы, т.е. $\varphi_{\mu}(1) \equiv \varphi_{\mu}$, тогда $Q_{\mu} = V \exp(-\beta\varphi_{\mu})$. Подинтегральные выражения в (17), (18) необходимо регулировать, отняв единицу от экспоненциальных множителей. Далее разложим экспоненты, содержащие показатели $O(N^{-1})$, в ряды, в результате чего получим

$$\beta(\varphi_\mu + \sum_v c_v \varphi_v) = - \sum_v \rho c_v \int d^2 \left\{ \exp \left[-\beta(\Phi_{\mu v}(1,2) + \omega_{\mu v}(1,2)) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \beta \left[\varphi_\mu + \varphi_v + 2 \sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda + \omega_{\mu v}(1,2) \right] = \\ & = - \sum_\lambda \rho c_\lambda \int d^3 \left\{ \exp \left[-\beta(\Phi_{\mu \lambda}(1,3) + \Phi_{v \lambda}(2,3) + \omega_{\mu \lambda}(1,3) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \omega_{v \lambda}(2,3)) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}). \end{aligned} \quad (20)$$

Следует отметить, что функции ω ни при каких условиях не могут быть короткодействующими, ибо в противном случае невозможно обеспечение правильного поведения на бесконечности бинарных функций распределения:

$$g_{\mu v}(1,2) = \exp \left\{ -\beta \left[\Phi_{\mu v}^s(1,2) + \Phi_{\mu v}^c(1,2) + \omega_{\mu v}(1,2) \right] \right\} \quad (21)$$

и, следовательно, само существование термодинамических величин, которые выражаются через φ_μ (см. (11), (12)), определяемых соотношением (19). Стало быть, короткодействующей, в принципе, может быть лишь сумма кулоновского потенциала и ω . Введем для нее обозначение $\Omega = \Phi^c + \omega$. Тогда равенства (19), (20) примут вид

$$\beta(\varphi_\mu + \sum_v c_v \varphi_v) = - \sum_v \rho c_v \int d^2 \left\{ \exp \left[-\beta(\Phi_{\mu v}^s(1,2) + \Omega_{\mu v}(1,2)) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}), \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{\mu v}(1,2) &= \beta \Phi_{\mu v}^c(1,2) - \beta(\varphi_\mu + \varphi_v + 2 \sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda) - \\ &- \sum_\lambda \rho c_\lambda \int d^3 \left\{ \exp \left[-\beta(\Phi_{\mu \lambda}^s(1,3) + \Phi_{v \lambda}^s(2,3) + \Omega_{\mu \lambda}(1,3) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \Omega_{v \lambda}(2,3)) \right] - 1 \right\} + O(N^{-1}). \end{aligned} \quad (23)$$

Последние уравнения удастся преобразовать так, чтобы дальнедействующий кулоновский потенциал в них не фигурировал [1,2]. В итоге они приобретают вид

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{11}(r) &= \frac{\beta e^2}{r} \exp(-\kappa r) - B_{11}(r) + c_1 \beta e^2 \rho \int d^3 s \frac{\exp(-\kappa s)}{s} B_{11}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - \\ &- c_1 \beta e^2 \rho \int \frac{d^3 s}{s} \left[(2c_1 - 1) \exp(-\kappa s / \sqrt{2}) + 2c_2 \exp(-\kappa s) \right] B_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) + \\ &+ \frac{c_1^2 \beta e^2 \rho}{2p} \int \frac{d^3 s}{s} \left[\exp(-\kappa s / \sqrt{2}) - \exp(-\kappa s) \right] [p B_{11}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - B_{22}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|)], \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{22}(r) &= \frac{p^2 \beta e^2}{r} \exp(-\kappa r) - B_{22}(r) - (c_1 - p) \beta e^2 \rho \int d^3 s \frac{\exp(-\kappa s)}{s} B_{22}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - \\ &- c_1 p \beta e^2 \rho \int \frac{d^3 s}{s} \left[\frac{2c_1 - p}{p} \exp(-\kappa s / \sqrt{2}) + 2c_2 \exp(-\kappa s) \right] B_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) + \\ &+ \frac{c_1^2 \beta e^2 \rho}{2} \int \frac{d^3 s}{s} \left[\exp(-\kappa s / \sqrt{2}) - \exp(-\kappa s) \right] [B_{22}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - p B_{11}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|)], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
\beta\Omega_{12}(r) = & -\frac{p\beta e^2}{r}\exp(-\kappa r) - B_{12}(r) + \\
& + \beta e^2 \rho \int \frac{d^3s}{s} \left[(2c_1^2 - 0.5p)\exp(-\kappa s/\sqrt{2}) - 2c_1^2 \exp(-\kappa s) \right] B_{12}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - \\
& - c_1 p \beta e^2 \rho \int \frac{d^3s}{s} \left[\frac{2c_1 - 1}{2} \exp(-\kappa s/\sqrt{2}) + c_2 \exp(-\kappa s) \right] B_{11}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - \\
& - c_1 \beta e^2 \rho \int \frac{d^3s}{s} \left[\frac{2c_1 - p}{2p} \exp(-\kappa s/\sqrt{2}) + c_2 \exp(-\kappa s) \right] B_{22}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|).
\end{aligned} \quad (26)$$

Здесь $\kappa^2 = 4\pi p \rho \beta e^2 / \epsilon$,

$$B_{\mu\nu}(r) = \sum_{\lambda} \rho c_{\lambda} \int d^3s h_{\mu\lambda}(s) h_{\nu\lambda}(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|), \quad (27)$$

$h=g-1$. Вместо кулоновского потенциала в этих выражениях появились экранированные потенциалы дебаевского типа, входящие также в ядра интегральных уравнений в качестве обрезających множителей, что апостериори оправдывает сделанное ранее предположение о характере поведения функций Ω на больших расстояниях.

При осуществлении процедуры численного решения полученных уравнений для простоты все заряженные элементы рассматривались как твердые сферы диаметром $\sigma = 4\text{ \AA}$ и было принято, что $p=2$, $\epsilon=80$, а $T=300^\circ\text{K}$. Результаты представлены на рисунках 1 - 6 для различных значений плотности ρ . На них изображены радиальные функции распределения положительных ионов – рис.1, отрицательных – рис.2 и противоположно заряженных – рис.3. Все функции, во-первых, являются короткодействующими, а во-вторых, различия между ними уменьшаются по мере роста плотности (рис.4,5) и исчезают вовсе при больших плотностях (рис.6).

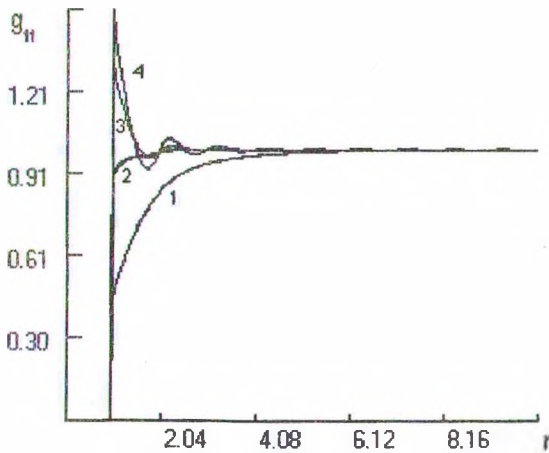


Рис. 1. 1 - $\rho=0.01$; 2 - $\rho=0.1$; 3 - $\rho=0.4$;
4 - $\rho=0.7$

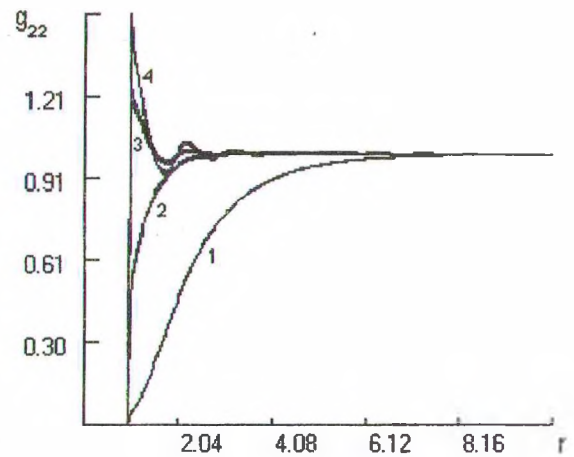
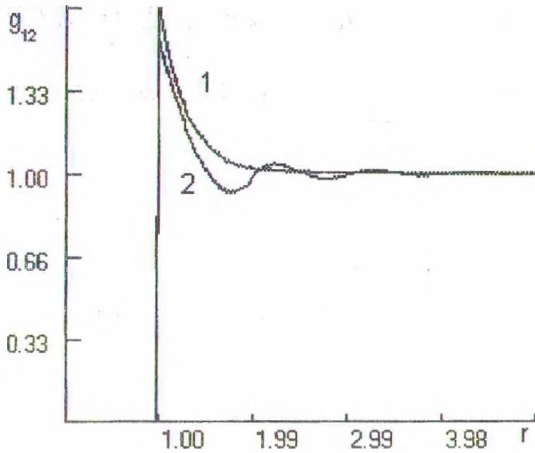
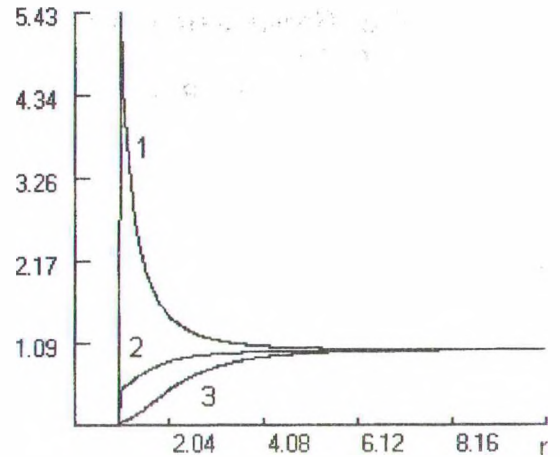
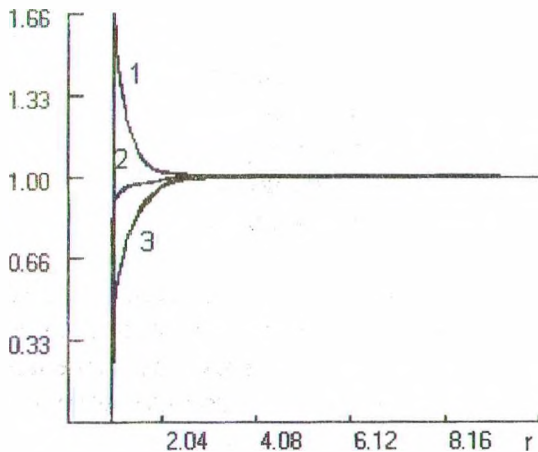
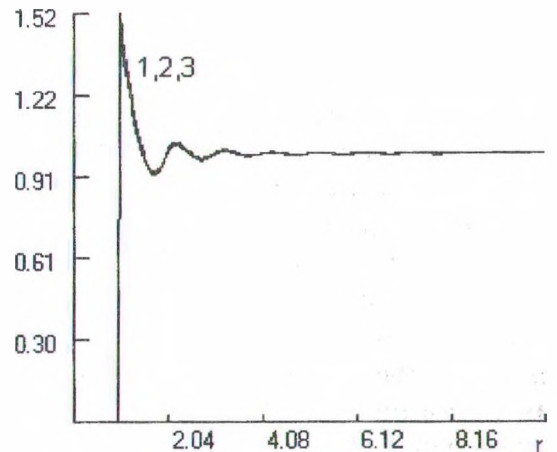


Рис. 2. 1 - $\rho=0.01$; 2 - $\rho=0.1$; 3 - $\rho=0.4$;
4 - $\rho=0.7$

Рис. 3. 1 – $\rho=0.1$; 2 – $\rho=0.7$ Рис. 4. 1 – $g_{12}(r)$; 2 – $g_{11}(r)$; 3 – $g_{22}(r)$;
 $\rho=0.01$ Рис. 5. 1 – $g_{12}(r)$; 2 – $g_{11}(r)$; 3 – $g_{22}(r)$;
 $\rho=0.1$ Рис. 6. 1 – $g_{12}(r)$; 2 – $g_{11}(r)$; 3 – $g_{22}(r)$;
 $\rho=0.7$

Такое поведение радиальных функций для ионов всех типов свидетельствует о наличии при больших плотностях эффективного притяжения между ними, как и в случае симметричного электролита [2]. Этот факт подтверждается также молекулярно-динамическими исследованиями и экспериментом (см. [5]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988. Т.32, № 10. С. 899-902.
2. Белов В.В. Статистическое описание растворов сильных электролитов // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук. Вып. VII. Минск, 1999. С. 51-58.
3. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. Киев, 1970. Т.2.

4. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей // ДАН БССР, 1988. Т.32, № 6. С. 500-503.

5. Gronbech-Jensen N., Beardmore K.M., Pincus P. Interactions between charged spheres in divalent counterion solution // Physica A. 1998. V. 261. P. 74 - 81.

УДК 536.758

А.Н. Камлюк, ассистент; В.Б. Немцов, профессор

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СОЛИТОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В РАСТЯНУТЫХ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ ДНК ФАГА λ В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ УСЛОВИЯХ

On the base of nonlinear dynamics for the double-helix structure the possibility of the soliton excitations propagation along the macromolecule axis is studied at different ion conditions. The quantitative estimations are given.

1. Введение

В структурной динамике макромолекулы ДНК важную роль играют конформационные возбуждения, которые представляют собой движения структурных элементов системы. Вследствие кооперативности конформационные возбуждения могут иметь коллективный характер и охватывать протяженные участки макромолекулярной цепи. Коллективные конформационные возбуждения макромолекулы ДНК являются относительно низкоэнергичными [1]. В случае малых амплитуд смещений (слабо возбужденные состояния) коллективными возбуждениями системы являются нормальные колебания – фононы. В случае больших амплитуд коллективными возбуждениями могут быть уединенные волны – солитоны.

Для описания динамики макромолекулы ДНК с произвольными амплитудами смещения структурных элементов используется нелинейный подход (в потенциальной энергии учитываются ангармонические слагаемые). Среди нелинейных возбуждений наибольший интерес представляют стационарные нелинейные волны солитонного типа. Такие нелинейные волны могут обладать дополнительной устойчивостью.

Из-за существенного влияния внешних факторов возникают неэквивалентные по энергии системы, изучение структурной динамики которых имеет большое значение при исследовании конформационной динамики макромолекул [1–4]. Поэтому настоящее исследование как раз и направлено на изучение нелинейной конформационной динамики с учетом недавних экспериментальных результатов, отражающих влияние ионного окружения молекулы ДНК.

2. Обобщенная модель конформационной динамики

Выражение для энергии конформационных возбуждений системы в модели четырех масс (массы остова m_0 гомогенны вдоль макромолекулы, а массы нуклеозидов m_i различны) имеет вид

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n,i} \left\{ m_i \dot{\vec{r}}_i^2(n) + m_0 \dot{\vec{R}}_i^2(n) + \Phi[\vec{r}_i(n); \vec{R}_i(n)] \right\}. \quad (1)$$

Здесь индекс $i=1,2$ нумерует цепи двойной спирали, причем суммирование по n в (1) ведется по всем мономерам цепи. Радиусы-векторы $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ и $\vec{R}_i(X_i, Y_i, Z_i)$ опи-