

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 532; 539.19; 501

Л638

17-87-713

ЛИСЫ
Владимир

СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СИСТЕМ ЧАСТИЦ С ВНУТРЕННЕЙ ДИНАМИКОЙ

Специальность: 01.04.02 - теоретическая
и математическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 1987

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук
доцент

А.В. Затовский

доктор физико-математических наук
профессор

В.К. Федянин

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
профессор

А.А. Лушников

доктор физико-математических наук
ведущий научный сотрудник

В.Ф. Лось

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Ленинградский государственный университет им. А.А. Жданова,
физический факультет.

Автореферат разослан " " _____ 1987 г.

Защита диссертации состоится " " _____ 1988 г.

на заседании Специализированного совета К 047.01.01 Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна, Московская область.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета

кандидат физико-математических наук

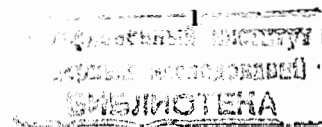
А.Е. Дорохов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исследования поведения систем частиц, которые, в свою очередь, могут рассматриваться как образования с множеством внутренних связей и с богатым спектром внутренних движений, имеют давнюю традицию. Резкое повышение интереса к таким исследованиям в последние годы связано с бурным развитием биофизики и биохимии макромолекул. "Статическая" концепция макромолекул в последние десять лет во многом пересмотрена. Стало ясно, что знания структуры макромолекул недостаточно для понимания их функционирования. Более того, отвлекаясь от сложного вопроса функционирования макромолекул и рассматривая только поведение систем макромолекул в растворах, невозможно во многих случаях адекватно описать коллективные свойства таких систем без учета внутренней динамики макромолекул. При этом, вследствие большого числа и разнообразия составляющих макромолекулу атомов и их групп, а также множества ограничений на движения, возможные внутренние движения также очень разнообразны. Кроме того, в растворе макромолекула может совершать трансляционные и вращательные движения как целое. Очевидны трудности теоретического описания подобных систем. Хотя состав и статическая структура многих макромолекул (как и других частиц из большого числа структурных элементов) часто хорошо известны, микроскопическая теория, объясняющая свойства этих частиц, далека от решения этой задачи.

В такой ситуации очевидна необходимость феноменологических теорий, выбор которых опирается на экспериментальные данные. Тепловое движение макромолекул в растворах существенно сказывается на результатах широкого круга физических явлений. Особенно ярко оно проявляется в экспериментах, основанных на методах рассеяния и поглощения различного рода излучений. Описание опытных данных проводится методом временных корреляционных функций динамических переменных частиц. В отличие от моделей теплового движения жестких частиц, модели броуновской диффузии гибких макромолекул (различные модификации модели "субцепей"), хотя и имеют определенные успехи, в анализе экспериментов встречаются со значительными трудностями. Большое число перемен-



ных в этих моделях приводит к очень сложным спектральным характеристикам, и в частности затруднительно выделение вкладов внутримолекулярных движений в спектры. Это еще раз свидетельствует о необходимости на данном этапе развития феноменологических теорий коллективного описания внутренней динамики с использованием ограниченного числа переменных.

Ситуация, описанная выше для макромолекул, характерна и для других систем, например капель аэрозоля или пузырьков газа в жидкости. Сложившаяся в физике сравнительно недавно концепция частицеподобных возбуждений своим существенным компонентом имеет "дышущие" солитоны (бризеры), которые также обладают внутренним движением. Это сильно сказывается на характеристиках систем, описываемых в терминах этих возбуждений. Статические и динамические свойства этих объектов изучены пока очень мало, хотя эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов квазиодномерными магнетиками и данные по их теплоемкости свидетельствуют как о существовании такого рода объектов, так и о необходимости учета их вклада.

Цель работы

- Построение простой и наглядной феноменологической теории броуновского движения частиц с внутренней динамикой.

- Изучение временных корреляционных функций динамических переменных частиц с жесткой структурой и описание на их основе спектров рассеяния и поглощения электромагнитного излучения; выделение вклада в спектры внутреннего движения частиц.

- Исследование особенностей статических и динамических характеристик систем, описываемых на языке частицеподобных возбуждений (бризеров) с внутренней динамикой.

Научная новизна

Впервые решается задача о броуновском движении взаимодействующих деформируемых частиц сферической или эллипсоидальной равновесных форм в растворе. Моделированием частицы жидкой каплей впервые при получении энергии и диссипативной функции поверхностных колебаний частицы учтено движение различающихся жидкостей внутри и вне капли.

Впервые найдены кинетические уравнения Фоккера-Планка и Эйштейна-Смолуховского для жидкой броуновской частицы, как в лабораторной системе координат, так и в системе, связанной с частицей. Получены различные приближения для плотности вероятности изменения состояния частицы во времени и вычисляются временные корреляционные функции, используемые в различных спектроскопических задачах.

Обсуждаемая модель предложена для описания теплового движения жестких макромолекул в растворе. В частности, дается описание особенностей эффекта Мессбауэра на глобулярных белках, хорошо согласующееся с экспериментом.

Предложен и подробно рассмотрен способ изучения деформационных колебаний броуновских частиц методом деполаризованного рэлеевского рассеяния света.

Построена термодинамика идеального газа бризеров. Впервые получен и описан полный спектр рассеяния нейтронов на такой системе. Наряду с центральным пиком характерным является бесконечный набор сателлитных линий, центрированных на частотах, значения которых определяются параметрами модели и температурой.

Практическая ценность работы

Предложенная в работе модель теплового движения деформируемых частиц, как пример коллективного описания многочастичных систем с помощью небольшого числа переменных, имеет самостоятельный интерес в теории броуновского движения. Ценность теории в приложениях связана с той исключительной ролью, которую играет броуновское движение в интерпретации многих явлений в физике конденсированных сред.

В качестве феноменологической теории использована модель для описания коллективных деформационных движений глобулярных макромолекул. Возможность биофизических приложений теории демонстрирует ее способность объяснить необычную температурную зависимость вероятности мессбауэровского поглощения белками.

Методами рассеяния и поглощения электромагнитного излучения на практике изучаются различные важные характеристики макромолекул в растворах. Предложенная теория указывает на необходимость учета при анализе экспериментальных данных внутренней динамики макромолекул (или других жестких частиц) и позволяет простым способом выделить вклад колебаний формы частиц в спектральные характеристики молекул.

Ввиду того, что ряд модельных систем в теории конденсированного состояния описывается в терминах частицеподобных возбуждений, развитие "газового" подхода к бризерам (осциллирующим возбуждениям) может пролить свет на многие явления в конденсированных средах. Об этом свидетельствуют, например, обнаруженные нами яркие особенности в спектрах рассеяния нейтронов на бризерах, во многом близкие к наблюдаемым в экспериментах по рассеянию нейтронов на квазиодномерном магнетике $CsNiF_3$.

Автор защищает

- результаты развитой теории броуновского движения деформируемых частиц;
- теоретический расчет и анализ корреляционных функций динамических переменных деформируемых частиц и их приложения к задачам спектроскопии как примеры коллективного описания многочастичных систем ограниченным числом переменных;
- моделирование, расчет и анализ экспериментов по резонансному поглощению гамма-квантов белковыми макромолекулами;
- развитие и построение термодинамики идеального газа бризеров (частицеподобных возбуждений с внутренними осцилляциями);
- теоретический расчет динамических структурных факторов рассеяния нейтронов на газе бризеров и анализ на его основе экспериментальных данных.

Апробация работы

Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории теоретической физики и Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований, на Третьем международном симпозиуме по избранным проблемам статистической механики (Дубна, 1984), на I4 всесоюзной конференции "Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем" (Одесса, 1986), на международной конференции "Лазерная спектроскопия рассеяния биологическими объектами" (Прага, 1986) и на всесоюзной конференции "Современные проблемы статистической физики" (Львов, 1987).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в десяти работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и двух приложений. Содержит 120 страниц машинописного текста и 6 рисунков, одну таблицу. Список литературы включает 126 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дан краткий обзор публикаций по теме диссертации, обосновывается актуальность работы и ее цель.

Первая глава посвящена теории броуновского движения частиц с внутренней динамикой - построена модель упруго деформируемой броуновской частицы, поверхность которой совершает малые колебания вокруг равновесной формы. Эти поверхностные колебания сферической частицы рассмотрены нами в § I. В общем случае коллективные колебательные движения атомов или их групп около положения равновесия описываются акустическими и оптическими спектрами частицы. Наиболее низкочастотным возбуждениям акустического спектра, рассматриваемым нами, соответствует упругая деформация частицы - ее "дыханке". Деформацию поверхности задаем нормальными координатами $\alpha_{\lambda\mu}$, появляющимися в разложении отклонений поверхности от равновесной сферической формы по сферическим гармоникам. Использование таких переменных (их можно рассматривать как динамические переменные внутренних коллективных движений в частице) позволило получить существенные результаты в феноменологической теории атомных ядер. Найдены энергия H и диссипативная функция Рэлея F деформационных колебаний капли в виде квадратичных форм по амплитудам $\alpha_{\lambda\mu}$ и их производным по времени. Подробно изучены квадрупольные ($\lambda = 2$) колебания формы поверхности капли. Совершен переход в систему координат, связанную с каплей, где вместо переменных $\alpha_{2\mu}$ удобно использовать переменные β (параметр деформации частицы), γ (параметр формы) и три угла Эйлера Ω .

В § 2 исходя из уравнений Ланжевена для динамических переменных $\alpha_{2\mu}$ построено кинетическое уравнение Эйнштейна-Смолуховского (ЭС) для плотности вероятности изменения состояния броуновской частицы за время t от начального состояния $\{\alpha_{2\mu}(0)\}$ до конечного $\{\alpha_{2\mu}(t)\}$. Осуществлен переход к внутренним переменным β , γ и Ω . Рассматривается сильно разбавленный раствор электрически нейтральных частиц, что позволяет не учитывать их взаимодействие.

В § 3 уравнение ЭС решается в лабораторной системе координат для частиц, имеющих в равновесии сферическую форму. Полученная плотность вероятности P (функция Грина уравнения ЭС) используется для вычисления простейших временных корреляционных функций динамических переменных. В частности, на основе общей теории линейного отклика диссипативной системы на термическое возмущение рассмотрена спектральная теплоемкость деформационных колебаний частиц.

В § 4 уравнение ЭС модифицируется для частиц с равновесной эллипсоидальной формой (вытянутый эллипсоид вращения). Уравнение получено в предположении, что колебательная энергия частицы содержит дополнительный гармонический член по малым γ -колебаниям. Найдена функция Грина этого уравнения, позволяющая определить различные

корреляционные функции, необходимые в спектроскопических приложениях.

Вторая глава посвящена исследованию проявления внутренней динамики частиц в спектрах рассеяния и поглощения электромагнитного излучения. Развитая в первой главе модель жидкой броуновской частицы применяется в качестве феноменологической теории для жестких макромолекул в растворе.

В § I рассмотрено влияние деформационных колебаний макромолекул на спектр мессбауэровского поглощения. Мессбауэровская метка считается прочно связанной с поверхностью макромолекулы и участвующей в ее вращательно-колебательном тепловом движении. С учетом того, что основной вклад во вращательные эффекты при мессбауэровском поглощении вносят повороты броуновской частицы на малые углы, найдены автокорреляционная функция Ван-Хова для метки и эффективное сечение резонансного поглощения гамма-квантов глобулярными макромолекулами. Статистическое усреднение проводится по случайному набору угловых скоростей макромолекулы и по набору динамических переменных коллективного деформационного движения, введенных в первой главе. В отсутствие деформации результат сводится к известному ранее для жестких частиц. Найдена вероятность резонансного поглощения f' (фактор Ламба-Мессбауэра), определяемая двумя феноменологическими параметрами, связанными с "поверхностным натяжением" макромолекулы, ее размером и внутренней вязкостью. Для f' получено хорошее согласие с экспериментами на глобулярных белках. В этих экспериментах наблюдалась необычная температурная зависимость $f'(T)$ – быстрое уменьшение вероятности поглощения при $T > 200$ К. В нашей модели уменьшение f' с ростом T объясняется резким уменьшением времени затухания деформационных смещений, пропорционального внутренней вязкости макромолекулы.

В § 2 рассмотрено влияние внутренней динамики частиц в предлагаемой модели на спектр рэлеевского рассеяния света. Проще всего проследить влияние деформационных колебаний на спектр деполаризованного рассеяния, поскольку в этом методе, устремляя угол рассеяния к нулю, удается исключить эффекты поступательной диффузии частицы как целого. Используя плотность вероятности изменения состояния частицы, найденную в § 3 и § 4 первой главы, найдена спектральная интенсивность рассеянного света в обоих рассмотренных там случаях – для частиц сферической и эллипсоидальной форм. Тензор поляризуемости частицы считается пропорциональным ее тензору инерции. Спектры определяются одним феноменологическим параметром – коэффициентом вращательно-колебательной диффузии D_v , и их характеристики существенно отличаются от известных в модели вращательной диффузии жестких частиц.

В § 3 подробно рассмотрено влияние вращательно-колебательного движения деформируемых частиц в жидкости на спектр деполаризованного квазиупругого рассеяния света. Уравнение ЭС в системе координат, связанной с частицей (§ 2 главы I), модифицировано на случай продольно-поворотных возбуждений, описываемых четырьмя параметрами (с фиксированным значением γ). Найдена функция Грина этого уравнения. С ее помощью можно вычислить корреляционную функцию сигнала рассеянного поля при деполаризованном рассеянии для любой зависимости компонент тензора поляризуемости частицы (макромолекулы) от параметра деформации β . Нами рассмотрены случаи, когда компоненты тензора поляризуемости в собственной системе макромолекулы постоянны и когда они пропорциональны тензору инерции. Известный результат для корреляционной функции сигнала рассеянного света $I(t)$ на жестких трехосных эллипсоидах представляет собой линейную комбинацию пяти экспонент с временами релаксации, сконструированными из главных значений тензора вращательной диффузии. В нашем случае основным в $I(t)$ тоже является экспоненциальный вклад, сильно зависящий от параметров, определяющих форму частицы, но он промодулирован гипергеометрической функцией, зависящей от времени, параметров формы и константы, определяемой коэффициентом поверхностного натяжения и коэффициентом трения частицы. Чувствительность полученных формул к этим переменным дает возможность их экспериментального определения и сопоставления с результатами опытов по температурной зависимости эффекта Мессбауэра.

Глава III посвящена изучению частицеподобных возбуждений с внутренней динамикой в некоторых квазиодномерных системах теории конденсированного состояния.

§ I имеет обзорный, вводный характер. В нем описаны бризеры – частицеподобные возбуждения, внутренняя динамика которых проявляется в "дыхании" формы их поверхности. Бризеры вводятся на примере классической модели синус-Гордона (СГ), широко эксплуатируемой в последние годы для описания большого числа различных по своему характеру явлений в квазиодномерных системах теории конденсированного состояния. Вместе с другими модами уравнения СГ бризеры являются элементарными возбуждениями этой модели. Среди других солитонных решений они, однако, занимают особое положение ввиду наличия внутренних осцилляций, что приводит к сложному аналитическому виду отвечающих им решений. Обсуждается феноменология идеального газа частицеподобных возбуждений, ее успехи, некоторые проблемы и перспективы.

В § 2 построена термодинамика идеального газа бризеров системы синус-Гордона. Если не учитывать взаимодействие бризеров, все термо-

динамические функции могут быть найдены точно. Вклад бризеров в термодинамику оказался существенным. Однако сравнение этих результатов с экспериментами по измерениям магнитной теплоемкости магнетика $CsNiF_3$ (для описания динамики спинов в этом квазиодномерном ферромагнетике ранее предлагалась классическая модель СТ) и с результатами численных расчетов показывает, что феноменология идеального газа солитонов, в частности бризеров, нуждается в усовершенствовании. Возможно, большую роль играет взаимодействие солитонов друг с другом и с другими возбуждениями в системе.

В § 3 рассчитывается вклад бризеров в динамические и статические структурные факторы (ДСФ). Получены общие выражения для ДСФ неупругого рассеяния нейтронов на идеальном газе бризеров. Внутренние осцилляции бризеров значительно усложняют эти расчеты по сравнению с расчетами ДСФ для других частицеподобных мод (кинки, антикинки). До усреднения по частоте внутренних осцилляций бризера найденные формулы являются точными. Усреднение производится приближенно при условии "низких температур" (хорошо выполняющемся в экспериментах на квазиодномерных магнетиках). Показано, что так называемый продольный ДСФ состоит из центрального пика (ЦП) и бесконечной последовательности спутанных пиков с высотами, сильно уменьшающимися с удалением от ЦП. Найдены частоты, на которых расположены спутанты и обсуждаются их свойства. "Поперечный" ДСФ также образует бесконечный ряд спутантов, а вкладом его в ЦП можно пренебречь.

В § 4 общие формулы для ДСФ бризеров применяются для анализа экспериментов по рассеянию нейтронов на $CsNiF_3$. Подробно рассмотрен ЦП и первые, наиболее интенсивные спутанты в ДСФ и проводится сравнение с пиками, наблюдаемыми в экспериментах и до сих пор не имеющими адекватного описания. Качественно свойства экспериментальных пиков и спутантов, обусловленных бризерами, близки. Однако к количественному согласию с экспериментом использование модели идеального газа бризеров не приводит. Обсуждаются возможные причины этого несоответствия.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

В приложении I приводится вычисление кинетической энергии и диссипативной функции жидкой капли, опущенное для краткости в § I первой главы.

В приложение 2 выделены громоздкие вычисления ДСФ рассеяния нейтронов на бризерах. Формулы, полученные там, используются в § 3 последней главы.

Основные результаты работы:

1. Построена энергия H и диссипативная функция F малых деформационных колебаний жидкой сферической частицы в координатах $\alpha_{\lambda\mu}$, появляющихся в разложении отклонений поверхности частицы от равновесной формы по сферическим гармоникам. Решение подходящей гидродинамической задачи позволило определить H и F в виде билинейных функций $\alpha_{\lambda\mu}$ и $\dot{\alpha}_{\lambda\mu}$ с коэффициентами, определяемыми через параметры частицы и ее окружения (вязкость, плотность, поверхностное натяжение и размер частицы).

2. Для квадрупольных колебаний ($\lambda = 2$) найдено кинетическое уравнение Эйнштейна-Смолуховского в пространстве динамических переменных $\alpha_{2\mu}$, описывающее броуновское движение жестких частиц в растворе. Совершен переход в систему координат, связанную с частицей, в которой она характеризуется параметром деформации β , параметром формы f и набором углов Эйлера Ω . Уравнение ЭС и более общее уравнение Фоккера-Планка найдены также в эквивалентных $\alpha_{2\mu}$ вещественных переменных.

3. Построены решения уравнения ЭС для деформируемых частиц с равновесной сферической формой и формой эллипсоида вращения. Изучены временное поведение и спектральные свойства корреляционных функций динамических переменных, позволяющие решить ряд спектроскопических задач. В частности, рассмотрен отклик системы деформируемых частиц на слабое термическое возмущение и найдена спектральная теплоемкость системы. Полученные корреляторы характеризуются "вращательно-колебательным коэффициентом диффузии", зависящим от вязкости частицы и окружения, коэффициента поверхностного натяжения и размера частицы.

4. Найдено эффективное сечение резонансного поглощения гамма-квантов мессбауэровскими метками, внедренными на поверхность глобулы. Предложенная модель коллективного описания теплового деформационного движения макромолекул позволила объяснить особенности температурной зависимости вероятности резонансного поглощения гамма-квантов белками, обнаруженные экспериментально.

5. Рассмотрено влияние внутренней динамики частиц на спектр деполаризованного ралеевского рассеяния света. Его характеристики существенно отличаются от известных для модели жестких частиц. Подробно изучено деполаризованное рассеяние света в приближении продольно-поворотных колебаний деформируемых частиц в жидкости.

6. Построена термодинамика идеального газа бризеров - частицеподобных возбуждений с внутренними осцилляциями - в модели синус-Гордона. Найденная теплоемкость газа бризеров используется для анализа экспериментов на квазиодномерном магнетике $CsNiF_3$.

7. Вычислены динамические структурные факторы (ДСФ) рассеяния нейтронов на идеальном газе бризеров: "продольный" и "поперечный" ДСФ, состоящие из центрального пика и бесконечного набора сателлитных линий. Подробно анализируются эксперименты по рассеянию нейтронов на $CsNiF_3$. Обнаруженные в них пики сопоставляются с самыми интенсивными (первыми) сателлитами в ДСФ бризеров.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Zatorovsky A.V., Lisý V. On the Brownian motion of deformable particles.- Physica, 1983, vol. 119 A, No. 1-2, p. 369-379.
2. Затовский А.В., Лисы В. Тепловое движение макромолекул и спектр мессбауэровского поглощения.- Биофизика, 1984, т. 29, вып. I, с. 35-39.
3. Затовский А.В., Лисы В. Влияние внутренней динамики капель аэрозоля на спектр рассеяния света.- Тезисы докладов I4 всесоюзной конференции "Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем", Одесса: изд. ОГУ, 1986, с.80.
4. Затовский А.В., Клишко В.Ю., Лисы В. Продольно-поворотное тепловое движение деформируемых частиц в жидкости.- Тезисы докладов всесоюзной конференции "Современные проблемы статистической физики", 1987, ч. I. Киев: Изд. ИТФ АН УССР, с.40.
5. Lisý V., Zatorovsky A.V. Rayleigh light scattering from globular macromolecules in a model of flexible Brownian particles.- In series Studies in physical and theoretical chemistry, 45: Laser scattering spectroscopy of biological objects.- J. Štěpánek, P. Anzenbacher and B. Sedláček, eds.- Amsterdam e.a., Elsevier, 1987, p. 143-150.
6. Бойцов Ю.А., Затовский А.В., Лисы В. О броуновском движении деформируемых частиц.- Физика жидкого состояния, 1983, вып. II, с. 126-131.
7. Лисы В., Федянин В.К. Феноменология идеального газа солитонов для СГ систем и теплоемкость $CsNiF_3$.- Сообщение ОИЯИ I7-84-743. Дубна, 1984.
8. Лисы В., Маханьков В.Г., Федянин В.К. Вклад бionной моды в динамические структурные факторы рассеяния на $CsNiF_3$.- В сб.: III международный симпозиум по избранным проблемам статистической механики.- ДП7-84-850 Дубна: ОИЯИ, 1984, т. I, с.443-449.

9. Лисы В., Маханьков В.Г., Федянин В.К. Динамические структурные факторы магнетика $CsNiF_3$ и континуальная модель синус-Гордон.- Препринт ОИЯИ P17-85-410. Дубна, 1985.
10. Лисы В., Федянин В.К. Вклад бionов в равновесные и динамические характеристики квазиодномерных систем.- Физика низких температур, 1985, т. II, вып. 3, с. 305-314.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 сентября 1987 года.