

ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ РОЗПОДІЛУ ЙМОВІРНОСТЕЙ ВІДСТАНЕЙ МІЖ ЧАСТИНКАМИ, ОБУМОВЛЕНОЇ ДИСИПАЦІЄЮ ЇХ МЕХАНІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ У В'ЯЗКОМУ СЕРЕДОВИЩІ

О.І.Пундяк

Інститут екології Карпат НАН України,
вул. Стефаника, 12, Львів, 790000

Зроблено оцінку невизначеності розподілу відстаней між двома пружно зв'язаними частинками, що рухаються у в'язкому середовищі. Встановлено, що внаслідок процесів дисипації енергії частинок така невизначеність є тим меншою, чим ближчими один до одного є відношення коефіцієнтів тертя та мас частинок.

З якою максимальною точністю можливо обчислювати густину ймовірності знаходження двох сферичних гомогенних пружно зв'язаних класичних частинок на певній точно заданій відстані одна від одної? Спробуємо відповісти на це запитання, порівнюючи шуканий розподіл ймовірностей, отриманий шляхом аналізу макроскопічних сукупностей усіх пар даних частинок, що перебувають на двох заданих відстанях одна відносно одної, з аналогічним розподілом, отриманим шляхом аналізу макроскопічної сукупності тільки тих частинок, відстань між якими змінюється на задану конкретну величину, не повертаючись у попередній стан.

Знайдемо співвідношення густин ймовірностей перебування системи двох пружно зв'язаних частинок на різних віддальх y_1 та y_2 одна від одної, з певним однаковим значенням швидкості центру мас \dot{r}_0 , у в'язкому середовищі. Згідно з канонічним розподілом Гібса, таке співвідношення матиме вигляд:

$$\frac{P(\dot{r}_0, y_2)}{P(\dot{r}_0, y_1)} = \exp[(H_1 - H_2)/R_a T] \quad (1)$$

де R_a – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, H_i – гамільтоніан макроскопічної системи з одним молекул ідентичних пар частинок на i -тій поверхні (\dot{r}_0, y_i) у фазовому просторі (\dot{r}, r, \dot{y}, y) [1]. У нашому випадку різницю гаміль-

тоніанів можна замінити різницею потенціальних енергій даних макроскопічних систем $E_{n1} - E_{n2}$, оскільки різниця їх кінетичних енергій внаслідок рівнорозподілу енергії по ступенях вільності є рівною нулю.

Згідно з симетрією руху відносно перетворень часу: $C(\dot{r}_0, y_1, \tau) = C(\dot{r}_0, y_2, \tau)$, де $C(\dot{r}_0, y_i, \tau)$ – густина ймовірності перебування частинок на поверхні (\dot{r}_0, y_i) , які здатні здійснити перехід до другої заданої поверхні за час τ , не повертаючись перед тим назад до i -тої поверхні. Це означає, що

$$C(\dot{r}_0, y_1) = C(\dot{r}_0, y_2), \quad (2)$$

де $C(\dot{r}_0, y_i)$ – загальна густина ймовірності перебування частинок на поверхні (\dot{r}_0, y_i) , які здатні здійснити перехід до іншої заданої поверхні, не повертаючись перед цим на i -ту поверхню. Згідно з (1), (2) та з основною гіпотезою статистичної механіки про рівноймовірність усіх мікроскопічних станів, на одному енергетичному рівні, гамільтоніан системи \tilde{H}_1 , що здійснює перехід $(\dot{r}_0, y_1) \rightarrow (\dot{r}_0, y_2)$, рівний гамільтоніану системи \tilde{H}_2 , що здійснює перехід $(\dot{r}_0, y_1) \leftarrow (\dot{r}_0, y_2)$: $\tilde{H}_1 = \tilde{H}_2$. У свою чергу це означає, що $E_{n1} - E_{n2} = \tilde{E}_{k2} - \tilde{E}_{k1}$. Отже формулу (1) можна переписати у вигляді:

$$\frac{P(\dot{r}_0, y_2)}{P(\dot{r}_0, y_1)} = \exp\left(\frac{\mu \Delta \bar{y}^2}{2k_b T}\right); \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \Delta \bar{y}^2 \equiv \bar{y}_2^2 - \bar{y}_1^2 \quad (3)$$

де k_b – константа Больцмана; m_i – маса i -тої частинки; \bar{y}_i^2 – середня квадратична швидкість частинки на i -тій поверхні, яка здатна здійснити перехід до другої заданої поверхні, не повертаючись назад.

З'ясуємо, як залежить $\Delta \bar{y}^2$ від величин \dot{r}_0 , $\Delta y \equiv y_2 - y_1$ і $\beta \equiv \frac{h_2}{m_2} - \frac{h_1}{m_1}$, де h_i – коефіцієнт тертя i -тої частинки. Розглянемо систему пружно взаємодіючих гомогенних сферичних частинок у в'язкому ізотропному середовищі. Рух пари частинок для проєкцій на вектор \bar{y} можна описати таким чином:

$$\ddot{y} + \alpha \dot{y} + \beta \dot{r} + \omega^2 (y + R) + b = B + c \quad (4)$$

$$\ddot{r} + \alpha' \dot{r} + \beta' \dot{y} = B' + b' \quad (5)$$

де c – відцентрове прискорення

$$c = \frac{(\dot{x}_1' - \dot{x}_2')^2}{y} \quad (6)$$

\dot{x}_1' та \dot{x}_2' – швидкості частинок 1 і 2 в напрямку, перпендикулярному до вектора \bar{y} ; α, α', β' – лінійні комбінації коефіцієнтів тертя частинок:

$$\alpha \equiv \left(\frac{h_1 m_2}{m_1} + \frac{h_2 m_1}{m_2} \right) / (m_1 + m_2);$$

$$\alpha' \equiv \frac{h_1 + h_2}{m_1 + m_2}; \beta' \equiv \frac{h_2 m_1 - h_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2};$$

B, B' – лінійні комбінації флуктуаційних сил; b, b' – лінійні комбінації потенціальних сил, що діють ззовні на частинки, які ми розглядаємо; $\omega_0^2 \mu$ – коефіцієнт пружності зв'язку між частинками. Одна крапка над фізичною величиною в рівняннях (4), (5) і надалі, позначає першу похідну по часу, дві крапки над величиною – другу похідну по часу.

Вважатимемо момент знаходження системи на поверхні (\dot{r}_0, y_1) моментом відліку $t=0$. Позначимо момент часу знаходження системи на поверхні (\dot{r}_0, y_2) як $t=\tau$ чи $t=-\tau$. Помножимо рівняння (4) на \dot{y} і знайдемо різницю між одержаними рівняннями, що відрізняються між собою знаком часу. Проінтегруємо по часу кожний член такого рівняння в межах від $t=0$ до $t=\tau$. Потім усереднимо результат по ансамблю однакових макроскопічних систем. Згідно з симетрією законів руху [1] стосовно перетворень часу, отримаємо наступне:

$$\begin{aligned} & \bar{y}_2^2 - \bar{y}_1^2 + 2\omega_0^2 \int_0^{\tau} (y + R) dy - \\ & - 2 \int_0^{\tau} c y dt + 2\beta \int_0^{\tau} r y dt = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

де риска вгорі означає усереднення. Перший інтеграл у формулі (7) рівний різниці потенціальних енергій системи на вищезгаданих поверхнях, другий інтеграл залежить тільки від y_1 та y_2 , і при умові близькості цих величин його величиною можна знехтувати.

Згідно з (7), формула (3) перетвориться на

$$\frac{P(\dot{r}_0, y_2)}{P(\dot{r}_0, y_1)} = \exp\left[\frac{(E_{n1} - E_{n2} - \mu \beta I)}{k_b T}\right] \quad (8)$$

Формула (8) в експоненціальній частині відрізняється від формули (1) на величину

$$D \equiv \frac{\mu \beta I}{k_b T}, \quad \text{де} \quad I \equiv \int_0^{\tau} \dot{r} y dt.$$

Оскільки $\beta \equiv \frac{h_2}{m_2} - \frac{h_1}{m_1}$, де h_i – коефіцієнт тертя i -тої частинки, то звідси стає зрозумілим, що така невизначеність розподілу (1) та (8) є наслідком дисипації енергії частинок. У випадку однакових відношень коефіцієнтів тертя частинок до їх мас згадана невизначеність зникає.

Зробимо оцінку величини D . Для цього дослідимо третій інтеграл у формулі (7). Такі реальні системи, як, наприклад,

сегменти поліпептидних ланцюгів молекул білків мають близькі значення своїх розмірів не менші за 10^{-9} м (цього ж порядку є і відстані між сегментами) та близькі значення своїх мас не більші за 10^{-22} кг, а в'язкість середовища не менша за 1 Н·с/м² [2]. Це дає підставу нам вважати, що $\alpha'/\beta \gg 1$, $\alpha/\beta \gg 1$ та $\alpha \cdot y \gg 1$. Враховуючи формулу (6), рівняння (4), (5) можна апроксимувати рівняннями

$$\ddot{y} + \alpha \dot{y} + \omega^2 (y + R) + b = B \quad (9)$$

$$\dot{r} + \alpha' \dot{r} = B' + b' \quad (10)$$

Тоді, згідно з (9) та (10), величини \dot{r} та \dot{y} є незалежними одна від іншої в межах будь-якого інтервалу часу. З цього також випливають нерівності:

$$\alpha \tau \gg 1; \alpha' \tau \gg 1, \quad (11)$$

а інтеграл I у формулі (7) можна переписати у вигляді:

$$I = \int_0^{\infty} \rho(\tau) \int_0^{\tau} \bar{r}(t, p) \bar{y}(t, p) dt d\tau; \quad (12)$$

$$p \equiv \tau - t,$$

де $\rho(\tau)$ – густина ймовірності того, що перехід триває час τ . Визначимо залежності $\bar{r} = \bar{r}(t, p)$ and $\bar{y} = \bar{y}(t, p)$. Повні похідні функцій $r(t, p)$ та $y(t, p)$ по часу мають такий вигляд:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial p} \frac{dp}{dt}; \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial p} \frac{dp}{dt} \quad (13)$$

У випадках $p = const \neq 0$ або $t = const \neq 0$ рівняння (9), (10) описують рух системи без заданого кінцевого або початкового станів. У цих випадках $\bar{B} = \bar{B}' = \bar{b} = \bar{b}' = 0$. Згідно з (13), розв'язки рівнянь (9), (10), усереднених по ансамблю ідентичних макроскопічних систем матимуть такий вигляд:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \dot{r}_0 \frac{e^{\alpha' t} - 1}{e^{\alpha' t} - e^{-\alpha' t}} (e^{-\alpha' t} + e^{-\alpha'(t-t)}) \quad (14)$$

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = (y_2 + R) e^{-\alpha p} \left(\frac{\cos \omega p}{\alpha} + \omega \sin \omega p \right) - (y_1 + R) e^{-\alpha t} \left(\frac{\cos \omega t}{\alpha} - \omega \sin \omega t \right) \quad (15)$$

Підставивши формули (14) і (15) у формулу (12) і враховуючи нерівності (11), одержимо:

$$I \approx g \dot{r}_0 \Delta y; \quad g \equiv \frac{\omega_0^2 - \alpha^2}{\alpha^2 + 2\alpha\alpha' + \omega_0^2} \quad (16)$$

Згідно з (16), величину D можна записати, як: $D = \mu\beta g \dot{r}_0 \Delta y / k_b T$. Для сегментів поліпептидного ланцюга білкових макромолекул [2], Δy не менша за 10^{-10} м, а $\mu\beta$ не менша за 10^{-10} Н·м/с (як наслідок гетерогенності молекул протеїнів); коефіцієнт g не менший за 10^{-2} , а середня швидкість руху центру мас сегментів є не меншою за 10^1 м/с. Отже $D \approx 1$. Тобто для сегментів молекул протеїнів невизначеність розподілу відстаней між ними, яка зумовлена дисипацією енергії (див. формулу (8)), є досить значимою і нею не варто нехтувати.

Література

1. Й.Климонтвич, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1982).

2. М.Диксон, Э.Уэбб, *Ферменты* (Мир, Москва, 1982).

EVALUATION OF UNCERTAINTY OF DISTRIBUTION OF PROBABILITIES FOR THE DISTANCES BETWEEN PARTICLES DUE TO THE DISSIPATION OF THEIR MECHANICAL ENERGY IN A VISCOUS MEDIUM

O.I. Pundiak

Institute of Ecology of the Carpathians, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Stefanyk str. 12, Lviv 790000, Ukraine

The uncertainty of distribution of distances between two bound particles, moving in a viscous medium, is evaluated. Due to dissipation, the uncertainty is zero when the ratios of friction coefficients and masses of the particles are equal. The closer to each other are the ratios of the friction coefficients and the particle masses, the lower is the uncertainty.