



УДК 537.86

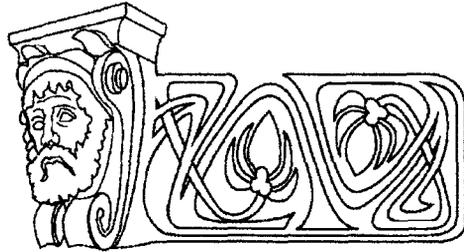
СОЛИТОНЫ И КЛАСТЕРЫ В ОДНОМЕРНЫХ АНСАМБЛЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ

А.П.Четвериков, В.Эбелинг*, М.Г.Веларде**

Саратовский государственный университет,
кафедра радиофизики и нелинейной динамики
E-mail: Chetverikovap@info.sgu.ru

*Университет им. А.Гумбольдта, Берлин,
кафедра статистической физики и нелинейной динамики
E-mail: Ebeling@physik.hu-berlin.de

**Институт междисциплинарных исследований
университета Мадрида
E-mail: Mvelarde@pluri.ucm.es



Представлен краткий обзор результатов исследований динамики одномерных ансамблей взаимодействующих броуновских частиц, пассивных и активных. Описаны свойства частиц и потенциалов взаимодействия Ферми–Паста–Улама, Тоды, Леннарда–Джонса, Морзе. Приведены уравнения Ланжевена для частиц ансамбля и дана интерпретация структурных и термодинамических характеристик, которые могут быть рассчитаны на основе результатов численного интегрирования уравнений. Рассмотрено возбуждение фононов, кноидальных волн и солитонов в плотных ансамблях частиц и кластерах в ансамблях малой плотности.

SOLITONS AND CLUSTERS IN ONE-DIMENSIONAL ENSEMBLES OF INTERACTING BROWNIAN PARTICLES

A.P.Chetverikov, W.Ebeling, M.G. Velarde

The survey of the studies results of 1D ensembles dynamics of interacting Brownian particles is presented. Properties of both particles and the Fermi–Pasta–Ulam, Toda, Lennard–Jones, Morse interaction potentials are described. The Langevin equations are exhibited and structures and thermodynamic characteristics which may be extracted from data of a numerical integration of the equations are described. Excitations of phonons, cnoidal waves and solitons in dense ensembles and clusters in ensembles of low density are considered.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в современной науке является изучение коллективного поведения ансамблей, состоящих из взаимодействующих элементов различной природы. Такие ансамбли во множестве существуют в физике, химии, биологии, в социальных системах. Их свойства весьма разнообразны и зависят как от свойств элементов ансамблей, так и от характера связей между ними.

Среди наиболее простых систем такого типа известны ансамбли точечных частиц, взаимодействующих между собой посредством потенциальных сил и находящихся под влиянием внешней среды подобно броуновским частицам (см., например, [1]). Возник-

нув первоначально как простые модели молекулярных систем, в последнее время они активно используются для исследования свойств биологических объектов, а также таких физических и химических систем, в исследованиях которых они ранее не использовались. Это связано с расширением понятия «броуновские частицы» за счет добавления дополнительных внутренних свойств самим частицам и силам взаимодействия между ними [2–6].

Настоящая статья представляет собой краткий обзор некоторых результатов современных исследований свойств малых ансамблей одномерных точечных частиц, классических и активных, выполненных с участием авторов.

Статья составлена следующим образом. В параграфе 1 обсуждаются индивидуальные свойства броуновских частиц и сил взаимодействия между ними, приводятся описывающие их уравнения. В параграфе 2 рассматриваются микроскопические и макроскопические свойства малых плотных и неплотных ансамблей классических (пассивных) молекулярных частиц. Параграф 3 посвящен изложению результатов изучения свойств аналогичных ансамблей активных броуновских частиц. В заключении обобщаются основные данные о динамике систем взаимодействующих броуновских частиц.

1. СВОЙСТВА БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ И ПОТЕНЦИАЛОВ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Традиционно под броуновскими понимают частицы пренебрежимо малых размеров, которые движутся под действием стохастической внешней силы и силы трения [1]. Эти две силы имитируют влияние внешней среды на движение малых частиц, взвешен-



ных в жидкости или газе. Частицы могут взаимодействовать между собой, причем при малом расстоянии между ними преобладают силы отталкивания, а при больших – притяжения. Если силы взаимодействия преобладают над влиянием внешней среды, то частицы формируют плотные, относительно упорядоченные ансамбли – решетки или, при малой средней плотности ансамблей, упорядоченные агрегаты конечных размеров – кластеры [3–4, 7]. Первые служат теоретической моделью для изучения свойств, например кристаллических твердых тел. Кластерные модели используются для исследования свойств жидкостей и фазовых превращений вещества, а также динамики химических и биологических молекул. Варьируя плотность ансамблей частиц, интенсивность внешней силы и величину диссипации, можно изучать поведение подобных ансамблей при различных условиях, от практически неупорядоченного в ансамблях малой плотности при большой температуре (амплитуде стохастической силы) до абсолютно упорядоченного в плотных ансамблях при малой температуре.

Помимо обычных (называемых также классическими, пассивными, молекулярными) броуновских частиц, которые при движении теряют энергию во внешней среде за счет силы трения $F^d = -\gamma_0 v$, где $\gamma_0 = \text{const} > 0$ – коэффициент трения, v – скорость частицы, в последнее время рассматриваются активные броуновские частицы [5, 6]. Активные частицы могут не только терять энергию во внешней среде, но и извлекать из нее энергию. Более подробно их свойства рассматриваются в параграфе 3, а для формулировки уравнений, описывающих эволюцию ансамблей частиц, достаточно знать, что в общем случае коэффициент трения частицы γ может быть функцией скорости, $\gamma = \gamma(v)$, причем иметь различный знак.

Реальные молекулярные частицы движутся в трехмерном пространстве и соответствующие уравнения движения являются векторными, либо движение каждой частицы описывается тремя скалярными уравнениями. Однако для упрощения анализа рассматриваются также двумерные модели и даже самые простые – одномерные. В последнем случае, как правило, используется дополнительное ограничение на движение частиц, предполагающее, что каждая из них может взаимодействовать лишь с двумя соседними. В настоящей работе рассматриваются только одномерные ансамбли частиц, движение каждой из которых описывается в общем слу-

чае стохастическим уравнением движения Ланжевена [1, 8]:

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i^{\text{int}} + F_i^d + F_i^{\text{st}}, \quad (1)$$

где $F_i^{\text{int}} = -\partial U_i / \partial r_i$ – потенциальная сила взаимодействия частиц (U_i – потенциал взаимодействия i -й частицы с двумя соседними, r_i – координата i -й частицы), $F_i^d = -\gamma(v_i)v_i$ – сила трения, $F_i^{\text{st}} = (2D)^{1/2} \xi_i(t)$ – стохастическая сила с интенсивностью D , m – масса частицы, которая в дальнейшем полагается равной 1, функция $\xi_i(t)$ описывает нормированный (гауссов) процесс, для которого

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(t) \rangle &= 0, \\ \langle \xi_i(t') \xi_j(t) \rangle &= \delta_{ij} \delta(t' - t). \end{aligned} \quad (2)$$

Потенциалы взаимодействия броуновских частиц имеют форму потенциальных ям, поскольку при малых расстояниях частицы отталкиваются, а при больших – притягиваются (у реальных молекулярных частиц первое происходит в результате перекрытия атомных оболочек, второе – вследствие поляризации) (рис. 1). Поэтому две частицы образуют устойчивую пару – димер – с характерным равновесным расстоянием σ между ними, если относительная кинетическая энергия частиц не превышает глубины потенциальной ямы. При малых колебаниях частиц около положения равновесия потенциал взаимодействия можно считать параболическим, а колебания – линейными. При увеличении амплитуды колебаний проявляются нелинейные свойства потенциала. Если амплитуды колебаний относительно небольшие, нелинейный потенциал как функция отклонения от равновесного расстояния может быть представлен в виде разложений с точностью до кубического (квадратичного в силе) или четвертой степени члена, т.е. в форме потенциала Ферми–Паста–Улама. Широко также используется потенциал Тоды (см. рис. 1)

$$U(x) = (a/b) \left[e^{-b\sigma(x-1)} + b\sigma(x-1) - 0.5 \right] \quad (3)$$

с бесконечно глубокой потенциальной ямой (здесь b – коэффициент упругости связи, величина ab/m определяет частоту ω_0 линейных колебаний частицы с массой m вблизи дна потенциальной ямы, $x = \Delta r / \sigma$ – нормированное расстояние между взаимодействующими частицами). С его помощью удалось аналитически описать многие нелинейные характеристики коллективного поведения ансамблей



частиц. Однако для изучения процессов разрушения решетки необходимо использовать потенциал с конечной глубиной ΔU потенциальной ямы – Леннарда–Джонса

$$U(x) = \varepsilon_0 [1/x^{12} - 2/x^6], \Delta U = \varepsilon_0 \quad (4)$$

или Морзе

$$U(x) = (a/2b) [e^{-2a(x-1)} - 1]^2 - a/2b, \Delta U = a/2b. \quad (5)$$

Последний особенно удобен, поскольку при большой плотности он асимптотически стремится к потенциалу Тоды, что дает возможность широко применять результаты многочисленных исследований систем с потенциалом Тоды, а при малых хорошо аппроксимирует свойства наиболее близкого к реальному потенциала Леннарда–Джонса. В настоящей работе в основном рассматриваются системы с потенциалами Тоды и Морзе, хотя часть приведенных данных относится к ансамблям с потенциалом Леннарда–Джонса и Ферми–Паста–Улама.

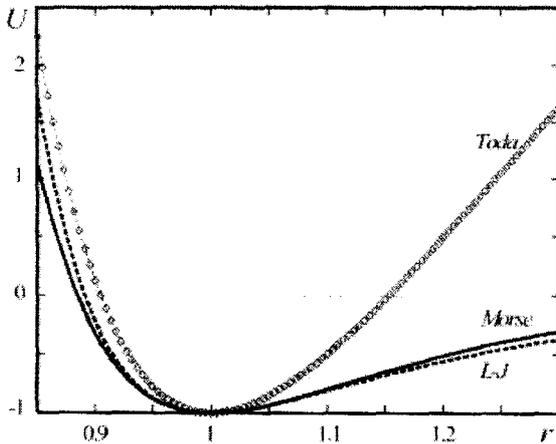


Рис. 1. Потенциалы Тоды, Морзе и Леннарда–Джонса. Значения параметров потенциалов выбраны таким образом, чтобы минимумы всех трех потенциалов находились в точке $x=1$, а глубина потенциальной ямы для потенциалов Морзе и Леннарда–Джонса была одинаковой и равной 1

Для анализа различных свойств ансамблей используются как макроскопические (усредненные), так и микроскопические (структурные) характеристики, значения которых вычисляются на основе данных о траекториях частиц. К характеристикам первого вида относятся усредненные кинетическая (T_{kin}), потенциальная (U) и полная (E) энергии ансамбля, давление (P) и энтропия (S), удельная теплоемкость (c_v). Второй класс характери-

стик включает в себя динамический структурный фактор (SDF), функцию $P(l)$ вероятности возбуждения кластера определенного размера l , различные спектральные характеристики. Поскольку интегрирование уравнений движения и расчет значений характеристик на основе данных о траекториях частиц производится численно, рассмотрим подробнее аспекты численного моделирования динамики ансамблей броуновских частиц.

Уравнения Ланжевена (1), переписанные в безразмерных переменных,

$$\frac{dv_i}{d\tau} = -\frac{\partial U_i}{\partial x_i} - \gamma(v_i)v_i + \sqrt{2D}\xi_i(\tau), \quad (6)$$

решаются методом Рунге–Кутты четвертого порядка, адаптированным для решения стохастических дифференциальных уравнений [9]. Здесь $x_i = r/\sigma$ – безразмерная координата i -й из N частиц ансамбля, $\tau = \omega_0 t$ – безразмерное время, $v_i = dx/dt$ – безразмерная скорость частицы. В качестве единицы энергии используется величина $\varepsilon = m\omega_0^2 \sigma^2$, а температуры – ε/k_B , где k_B – постоянная Больцмана. Температура для классических частиц вводится на основании флуктуационно-диссипативной теоремы соотношением Эйнштейна:

$$T = D / \gamma_0, \quad (7)$$

т.е. при заданном γ_0 пропорциональна величине D [1]. Для активных частиц соотношение Эйнштейна, строго говоря, не применимо, поэтому, говоря о температуре активных частиц, подразумевают просто величину D .

При решении используются периодические граничные условия

$$x_{i+N} = x_i + Nr_{av} / \sigma, \quad (8)$$

где r_{av} – среднее расстояние между частицами, причем отношение $x_{av} = r_{av}/\sigma$ определяет степень сжатия/разряжения ансамбля. Поэтому вместо движения частиц в бесконечно длинном, но периодическом ансамбле частиц с плотностью $n=1/x_{av}$, можно рассматривать движение N частиц на кольце соответствующей плотности. Отметим, что в ансамбле с $x_{av}=1$ и соответственно $n=1$ частицы располагаются в минимумах потенциала силы взаимодействия, поэтому в дальнейшем условно будем называть ансамбли с $n \geq 1$ плотными, а с $n \leq 1$ – неплотными (уточним поня-



тия «плотный» и «неплотный» ансамбли в п. 2.3). При моделировании в начальный момент $t=0$ частицы обычно предполагаются равномерно распределенными в пространстве, $x_i(0)=ri$, и неподвижными, $v_i(0)=0$. Процесс моделирования содержит две стадии. На первой стадии ансамбль «нагревается» до установления стационарного состояния, которое для пассивных частиц определяется тем, что средняя кинетическая энергия достигает значения $T/2$ [11–13], а для активных тем, что средняя энергия системы перестает изменяться. На стационарной стадии рассчитываются значения указанных выше характеристик. При этом на второй стадии ансамбль может быть изолирован от внешней среды присвоением нулевых значений интенсивности стохастической силы D и коэффициенту трения γ_0 . Случайная функция $\xi(t)$ задается стандартным генератором нормированного гауссова белого шума. Шаг интегрирования обычно выбирается равным 0.001, длительность стационарной стадии процесса варьируется, в зависимости от ситуации, от 50 до 5000.

Макроскопические характеристики ансамбля рассчитываются как средние во времени на стационарной стадии процесса моделирования. Для систем с пассивными частицами возможность применения такой процедуры обосновывается эргодичностью изучаемых процессов. Для систем с активными частицами физический смысл некоторых макроскопических характеристик (температура, энтропия) при определении их стандартными способами в настоящее время до конца не ясен. Поэтому они обсуждаются отдельно в п. 3.

2. ДИНАМИКА АНСАМБЛЕЙ ПАССИВНЫХ ЧАСТИЦ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОСРЕДСТВОМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СИЛ ТОДЫ И МОРЗЕ

Вследствие того что потенциальные ямы сил связи между частицами имеют в общем случае конечную глубину, коллективная динамика ансамблей частиц сильно зависит от того, могут ли частицы в процессе эволюции покинуть потенциальную яму или нет. Поэтому рассмотрим сначала процессы в двух асимптотических случаях – в плотном ансамбле с потенциалом Тоды [7] и ансамбле малой плотности с потенциалом Морзе [14–17], а затем обсудим эволюцию характеристик

ансамблей при изменении плотности в широких пределах.

2.1. Фононы и солитоны в ансамбле частиц с потенциалом Тоды

Будем исследовать изменение динамики плотного, $n=1$, ансамбля небольшого, $N=10$, числа пассивных частиц, связанных силами с потенциалом Тоды, при увеличении температуры.

Прежде всего напомним известные (см., например, [18]) факты о колебаниях и волновых процессах в цепочке консервативных осцилляторов, в которую изучаемая система превращается, будучи «отсоединенной» от внешней среды ($D=\gamma_0=0$). При малом уровне энергии, «закачанной» в систему в начальный момент времени, в ней возбуждаются фононы, т.е. линейные волны с частотами $\omega \leq 2\omega_0$. В системе с периодическими граничными условиями (8) спектр фононов дискретный, т.е. в решетке возбуждаются коллективные структуры с волновыми числами

$$k_{j_0} = (2\pi j / N\lambda_a), \quad (9)$$

где $j=\pm 1, \pm 2, \dots, =\pm(N-1)/2$ для нечетных N и $j=\pm 1, \pm 2, \dots, =\pm(N/2-1)$ для четных N соответствуют бегущим направо (+) и налево (-) волнам, $j=0$ соответствует движению ансамбля как целого, а $j=N/2$ при четных N соответствует так называемому оптическому фонону с противофазными колебаниями соседних частиц. Частоты всех фононов определяются дисперсионным соотношением

$$\omega_{j_0} = \text{sign}(j) 2\omega_0 \sin(k_{j_0} \sigma / 2). \quad (10)$$

При увеличении энергии (амплитуды колебаний) проявляются нелинейные свойства потенциала и вместо линейных бегущих волн в цепочке возбуждаются кноидальные волны с более высокими локальными плотностями частиц, с растущими при увеличении энергии скоростью и пространственным периодом. В неограниченной цепочке кноидальные волны асимптотически превращаются в уединенные волны – солитоны. В кольцевой цепочке период нелинейной волны ограничен длиной цепочки, но скорость и локальная плотность частиц также возрастают с увеличением энергии. Поэтому при большой энергии такую волну на кольце можно рассматривать как солитоноподобную структуру или, для простоты, солитон.



Если ансамбль N частиц помещается во внешнюю среду с температурой T , то в нем должны возбуждаться все N степеней свободы с равным распределением энергии между ними. Для идентификации коллективных возбуждений в этом случае используется динамический структурный фактор (SDF) [13]

$$S(\omega, k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega t} \langle \rho(k, t) \rho(-k, 0) \rangle dt, \quad (11)$$

где $\rho(x, t) = \sum_i \delta(r - r_i(t))$ и

$$\rho(k, t) = \sum_i e^{-jkx_i(t)} \quad \text{— плотность ансамбля частиц, расположенных в точках с координатами } x_i(t), \text{ и ее пространственный Фурье-компонент соответственно. Как следует из определения, SDF описывает временной спектр возмущений, имеющих определенный пространственный масштаб и форму. Чем тоньше спектральные линии SDF, тем стабильнее возбуждающиеся структуры, чем сильнее отличается спектр от описываемого формулой (10), тем существеннее эти структуры отличаются от периодических линейных волн. (Для последних при } k=k_0 \text{ спектр содержит единственную спектральную линию, определяемую соотношением (10) (рис. 2, а).) По смещению частотных компонент можно судить об изменении скорости распространения волн при изменении температуры (энергии) — одном из основных признаков нелинейных волновых структур.}$$

Результаты моделирования представлены на рис. 2 для $k=k_{10}=2\pi/Nr_{av}$, соответствующего наиболее крупномасштабной пространственной структуре, имеющей на цепочке единственный максимум. Наблюдая за эволюцией спектра SDF, можно заключить, что с увеличением температуры линейные структуры сначала превращаются в слабонелинейные. При этом процесс трансформации на этой стадии можно трактовать как взаимодействие, вследствие начавшейся проявляться нелинейности потенциала, почти не изменившихся линейных возмущений. В результате взаимодействия порождаются комбинационные составляющие с частотами, мень-

шими ω_{10} (рис. 2, б), и эта стадия процесса происходит одинаково для всех рассматриваемых выше потенциалов. Затем линейные волны (фононы) трансформируются в солитоноподобные структуры, и первым преобразуется самый крупномасштабный фонон, который топологически похож на уединенную волну (рис. 2, в). Об этом можно судить по увеличению скорости v такой структуры ($v \sim Nr_{av}/t - \omega$, где t — время пробега возмущения вдоль кольцевой цепочки, ω — частота основного компонента SDF). Существует диапазон температур, где, как можно предполагать, линейные и солитоноподобные структуры сосуществуют и сильно взаимодействуют друг с другом. Превращением линейных структур в нелинейные волны объясняется уменьшение с температурой удельной теплоемкости c_v , которая в единицах k_B определяется формулой

$$c_v = 0.5 \left(1 + dU/dT_{av} \right) k_B. \quad (12)$$

При малой температуре $c_v=k_B$, поскольку у линейных осцилляторов средние значения кинетической и потенциальной энергий равны, при большой — $c_v \rightarrow 0.5k_B$, поскольку при возбуждении солитоноподобных структур потенциальная энергия значительно меньше кинетической, и существует промежуточное значение температуры T_{tr} , при котором $c_v=0.75k_B$, т.е. среднему асимптотических низкотемпературного и высокотемпературного значений (рис. 3). Нетрудно видеть, что T_{tr} лежит внутри температурного диапазона сосуществования линейных (квазилинейных) и солитоноподобных структур. В частности, скорость первого солитона при $T=T_{tr}$ примерно вдвое превышает скорость звука [12, 13].

Описанная эволюция структурных и макроскопических характеристик наблюдается и в неплотных ансамблях Тоды-частиц, поскольку потенциальная яма потенциала Тоды для частицы, помещенной между двумя частицами, имеет единственный максимум на середине расстояния между частицами. Поэтому такой ансамбль при любой плотности имеет единственное устойчивое состояние с равномерным распределением частиц, что не соответствует действительности. Поэтому исследования поведения ансамблей малой плотности рассмотрим частицы, связанные потенциальными силами Морзе.

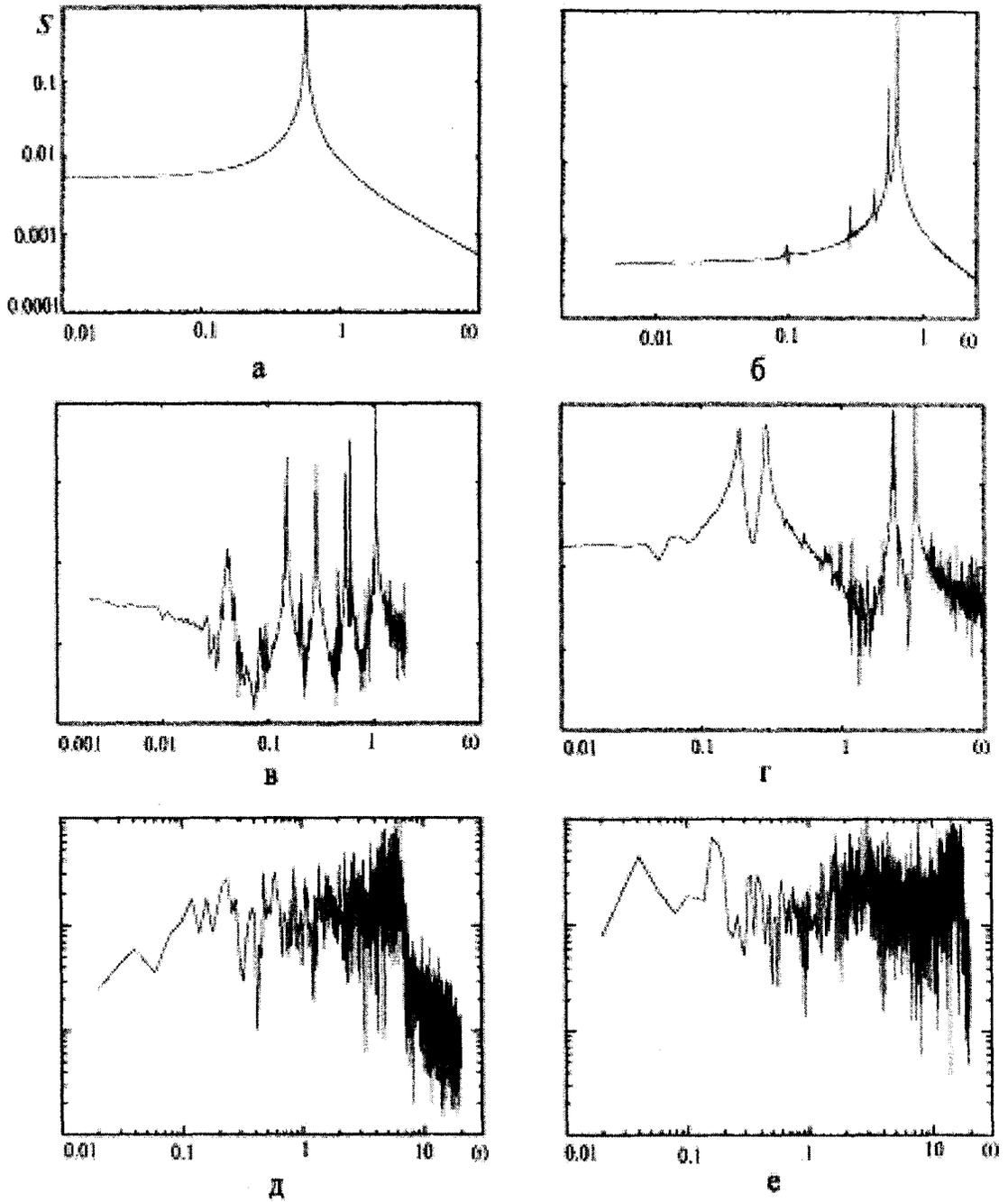


Рис. 2. Динамический структурный фактор $s=|S(\omega)/S_{max}|$, где S_{max} – максимальное значение $S(\omega)$ в рассматриваемом диапазоне частот для цепочек с $N=10$, $n=1$, $k=k_{10}=0.628$ и различными потенциалами и значениями температуры:

a – цепочка с квадратичным потенциалом и любым из трех потенциалов при очень низкой температуре $T < 10^{-2} T_{tr}$.

б – цепочка со слабонелинейным взаимодействием (любым из трех потенциалов при $T \sim 10^{-1} T_{tr}$),

в – цепочка с потенциалом Тоды при $T \approx T_{tr}$,

г – цепочка с потенциалом Тоды при $T \approx 10 T_{tr}$,

д – цепочка с потенциалом Леннарда–Джонса при $T \approx T_{tr}$,

е – цепочка с потенциалом Леннарда–Джонса при $T \approx 10 T_{tr}$.

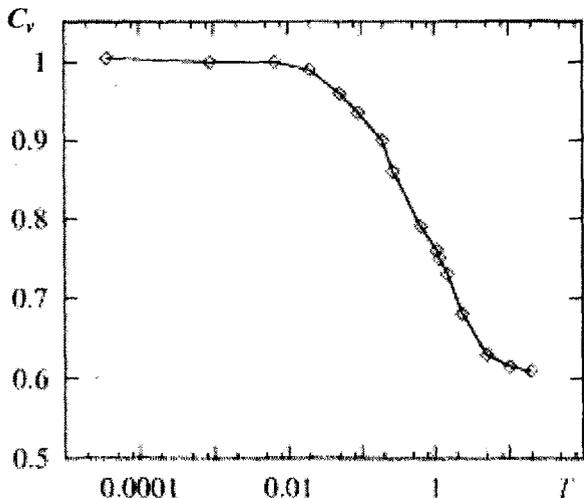


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости цепочки с потенциалом Тоды от температуры. $N=10$, $n=1$, $\gamma_0=0.001$

2.2. Кластеры в ансамблях Морзе с низкой плотностью

Анализ потенциала силы Морзе, действующей на частицу, находящуюся между двумя другими, показывает, что при уменьшении плотности частиц в ансамбле ниже некоторого критического значения n_{cl} единственный минимум на середине расстояния становится максимумом, и образуются два минимума на расстоянии σ от каждой из частиц [14–17]. Состояние с равномерным распределением частиц становится неустойчивым, и система переходит в кластерное состояние. При плотности значительно меньшей n_{cl} и малой температуре образуется один кластер¹, в котором частицы в среднем находятся на расстоянии σ друг от друга. Если рассмотренную выше систему с плотностью $n=1$ можно трактовать как кристаллическую среду (кристалл), то кластер можно рассматривать как кусочек кристалла. Проанализируем процессы, которые происходят внутри кластера, а также в целом в ансамбле низкой плотности при увеличении температуры.

Если средняя кинетическая энергия частиц в кластере значительно меньше глубины потенциальной ямы, частица не может покинуть кластер, и он будет устойчивым. Его средняя скорость равна 0, но внутри кластера возбуждаются коллективные структуры, по-

добные возникающим в сплошной среде (плотном ансамбле). Разница лишь в том, что концы кластера свободны, поэтому спектр волновых чисел, а соответственно и частот определяется соотношением

$$k_{j0} = (\pi j / N\sigma) \tag{13}$$

вместо (9) для сплошной среды с периодическими граничными условиями.

При увеличении температуры фононы внутри кластера также сначала преобразуются в кноидальные волны, однако уже при температуре $T \sim 0.1 \epsilon_0 / \epsilon$ частицы начинают покидать кластер, и система переходит в мультикластерное состояние. В качестве его численной характеристики используется функция $P(l)$ вероятности возбуждения кластеров, содержащих l -частиц (l -меров). Отметим, что две соседние частицы считаются принадлежащими различным кластерам, если расстояние между ними превышает некоторое характерное расстояние r_{cr} , которое определяется из условия, что сила взаимодействия между двумя частицами, удаленными на расстояние, превышающее r_{cr} , пренебрежимо мала². В частности, $r_{cr} \approx 1.7\sigma$ при $a=b=1$. Таким образом, функция распределения $P(l)$ показывает, как часто в системе появляется кластер длиной l . На основании расчетов функции $P(l)$ выделяются три «фазовых» состояния ансамблей с низкой плотностью: «кристаллическое» с $P(N)=1$, «газовое» с $P(l)$, имеющей максимум при $l=1$ и промежуточное («жидкое»), в котором функция распределения имеет больше, чем один максимум. Переход из одного состояния в другое происходит при определенных значениях температуры, которые имеют смысл температур фазовых переходов: «плавления», T_{SL} , и «кипения», T_{LG} (соответственно D_{SL} и D_{LG}). При $T \leq T_{SL}$ динамика системы, представляющей один большой кластер («кристалл»), подобна рассмотренной выше в ансамблях большой плотности. Об этом, в частности, свидетельствуют данные расчета динамического структурного фактора (рис. 4, а). Однако вблизи точки T_{SL} вид SDF кардинальным образом изменяется – он становится подобным 1/шуму (рис. 4, б). Это говорит о том, что происходит фазовый переход, вблизи которого

¹ Если быть более точным и различать отдельные частицы ансамбля, то образуется 1 из N возможных кластеров, идентифицировать которые можно лишь, например, по номеру частицы, находящейся на левом краю кластера. Это важно, в частности, при подсчете числа состояний системы в процедуре определения энтропии. Но для большинства характеристик совершенно не важно, в каком порядке расположены частицы в кластере.

² Строго говоря, такое «геометрическое» определение недостаточно для определения кластера, поскольку не учитывает его энергетические характеристики, от которых зависит время жизни. Например, две встречные частицы на короткое время образуют геометрический димер, не являющийся устойчивым кластером. Однако в ансамблях малой плотности доля таких неустойчивых образований мала, и они практически не влияют на значения характеристик системы.



важны корреляции в любых пространственных и временных масштабах. Отметим, что средняя кинетическая энергия частиц на фазовом переходе «кристалл-жидкость» на порядок меньше, чем глубина потенциальной ямы. Предполагается, что выталкивание концевых частиц единственного кластера при низкой температуре происходит благодаря коллективным возбуждениям в кластере, когда воздействие на частицу соседней частицы происходит когерентным образом. В области высоких температур $T > T_{Sl}$ с повышением температуры происходит постепенное преобразование спектра SDF от $1/f$ -типа к виду, наблюдающемуся в «плотных» системах с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе (рис. 4, в). Спектр SDF в них в области тем-

ператур $T \geq T_{tr}$ соответствует нерегулярным колебаниям, в отличие от систем с потенциалом Тоды. Объясняется это тем, что топологические свойства потенциала Тоды остаются неизменными при любой плотности ансамбля, в то время как в системах с потенциальной ямой конечной глубины при больших смещениях частиц могут образовываться дополнительные потенциальные максимумы (седловые точки). Это приводит к деформации нелинейных структур и расплыванию спектра возмущений.

Процесс распада одного кластера как наиболее упорядоченного состояния на многие кластеры (менее упорядоченные состояния) можно характеризовать зависимостью энтропии системы от температуры. Для рассматриваемой системы энтропия может быть представлена состоящей из двух компонентов. Первый из них, S_{id} , характеризует ансамбль невзаимодействующих (идеальных) частиц и рассчитывается аналитически [17]:

$$S_{id} = N(0.5 \ln T - \ln n). \quad (14)$$

Соотношение (14) хорошо известно из термодинамики ансамблей идеальных частиц, но может быть получено и на основе функции распределения, являющейся решением уравнения Фоккера-Планка, соответствующего уравнению Ланжевена (6) [1]. Второй компонент, S_{in} , учитывающий возможное объединение частиц в кластеры, т.е. упорядочение ансамбля, можно оценить, подсчитывая по данным компьютерного моделирования число возможных фазовых состояний с помощью, например алгоритма, Ма [19]. Эта процедура становится реальной, если снизить число возможных фазовых состояний, определяя их достаточно грубо. В численных экспериментах в [17] фазовые состояния различались составом кластеров и направлениями скоростей каждого из кластеров, т.е. величина скорости не учитывалась. Оказывается, что даже такая приближенная оценка энтропии позволяет адекватно характеризовать степень понижения упорядоченности системы с повышением температуры (рис. 5). Так, нетрудно заметить, что плавное повышение энтропии происходит в диапазоне между температурами «плавления» и «кипения».

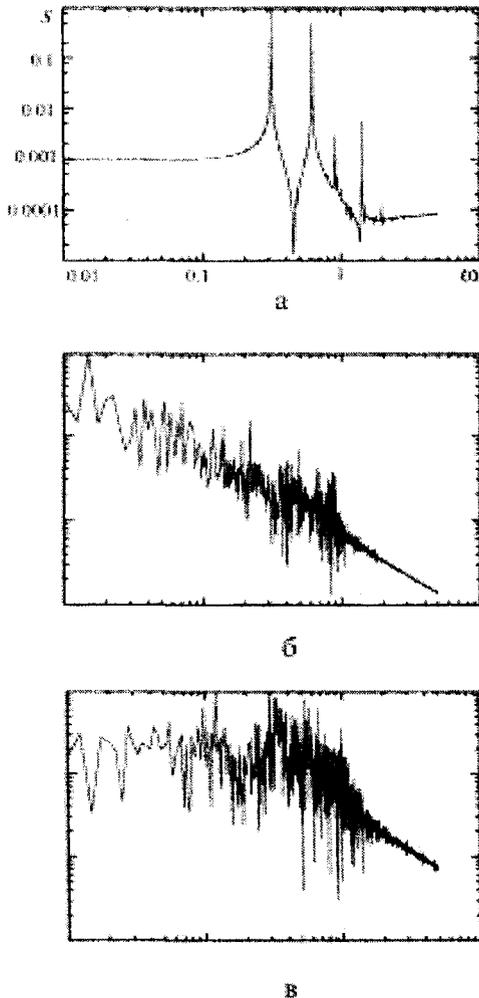


Рис. 4. Динамический структурный фактор $s=|S(\omega)/S_{max}|$, где S_{max} – максимальное значение $S(\omega)$ в рассматриваемом диапазоне частот для неплотного ансамбля с потенциалом Морзе. $N=10$, $n=1/3$, $b=1$, $k=0.628$; а – $T=0.001$, б – $T=0.1$, в – $T=0.5$

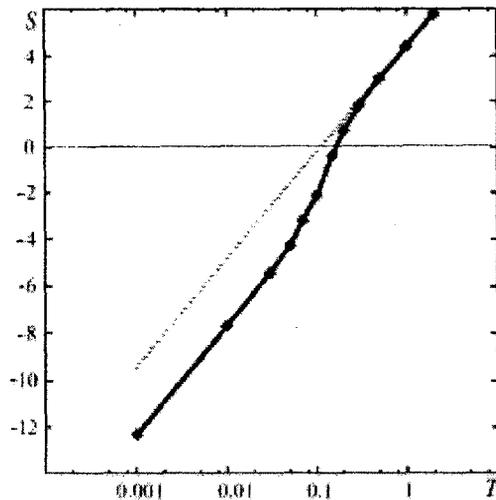


Рис. 5. Зависимость энтропии $S=S_{id}+S_{in}$ ансамбля пассивных частиц с потенциалом Морзе от температуры (параметра D). $N=4$, $n=1/3$, $b=1$, $\gamma_0=1$. Штриховой линией показана соответствующая зависимость без учета взаимодействия частиц

2.4. Фазовая диаграмма ансамбля с потенциалом Морзе

Для ансамблей с потенциалом Морзе, так же как и Леннарда-Джонса, существуют два критических значения плотности, $1 > n_{c1} \geq n_{c2}$, таких что, единственным устойчивым (с минимумом потенциальной энергии) состоянием ансамбля при $n > n_{c1}$ является состояние с равномерным распределением частиц, а при $n < n_{c2}$ – состояние с единственным «большим» кластером, N -мером [14]. В промежуточном диапазоне значений плотности $n_{c1} > n > n_{c2}$ устойчивыми являются обе конфигурации, причем N -мер может образовываться N способами. Это приводит к тому, что даже при малой температуре система легко переходит от одной конфигурации к другой, находясь в среднем в мультикластерном состоянии. Несмотря на то что промежуточный диапазон плотности может быть весьма узким, поскольку

$$n_{c2} = b / (\ln 2 + b), \tag{15}$$

а n_{c1} существенно отличается от n_{c2} лишь при больших N , так как растет от значения $n_{c1} = n_{c2}$ при $N=2$ к 1 при увеличении N , область мультистабильных состояний может быть достаточно широкой. Это хорошо видно из фазовой диаграммы (рис.6), построенной по результатам расчетов функции $P(l)$ для ансамб-

ля с $N=4^3$. На ней для ансамблей малой плотности $n < n_{c2}$ показаны области существования «однокластерного» ($P(N)=1$), «газового» (с преобладанием мономеров, $P(1)=\max$) и «жидкого» (с несколькими максимумами $P(l)$) состояний, а для ансамблей с $n > n_{c2}$ приведена линия, отделяющая область больших температур, в которой частицы ансамбля могут расходиться на расстояние большее r_{cr} , т.е. на короткое время перестать взаимодействовать друг с другом. Нетрудно видеть, что ансамбли с плотностью, близкой к n_{c2} , переходят в «жидкое» состояние при гораздо меньших температурах, чем более и менее плотные ансамбли. Об этом также свидетельствуют «изохоры» (рис. 7) ансамбля с построенные на основании расчетов так называемой усредненной силы $\langle F \rangle$:

$$\langle F \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\partial U}{\partial x_i} \right| d\tau, \tag{16}$$

которая может рассматриваться как аналог давления для систем с периодическими граничными условиями (см. детали в [14–17, 20]). На рис. 7 приведены зависимости $\langle F \rangle$ от T при нескольких постоянных значениях «объема» $x_{av}=1/n$: маленьком ($x_{av}=1$), большом ($x_{av}=5$) и двух, близких к критическому ($x_{av}=1.54$ и $x_{av}=1.67$). Легко видеть, что во всех рассмотренных ансамблях, за исключением ансамбля с $x_{av}=1.54$, значение силы $\langle F \rangle$ соответствует кристаллическому состоянию. Если предположить, что $\langle F \rangle \sim T^\alpha$, то в этом случае $\alpha=0.5$, как и должно быть в кристалле. Ансамбль с $x_{av}=1.67$ уже при малой температуре имеет давление, более соответствующее жидкому состоянию, для которого $0.5 < \alpha < 1$ ($\alpha=1$ соответствует «газу» согласно закону Клайперона). При температуре $T \sim 0.2$ «изохоры» ансамблей с $x_{av}=1.54$ и $x_{av}=1.67$ сливаются и при дальнейшем повышении температуры остаются соответствующими жидкости. В ансамбле с большой плотностью $n=1$ величина α также увеличивается, свидетельствуя о некотором «расплавлении» ансамбля. Но наиболее интересное поведение наблюдается у ансамбля с ма-

³ Использование в численном эксперименте ансамблей с предельно малым числом частиц $N < 10$ позволяет проводить исследования в широком диапазоне параметров, получая качественно правильные результаты.



лой плотностью $n=0.2$: в диапазоне значений температуры $0.1 \div 0.5$ давление в системе практически не изменяется с повышением температуры, что свидетельствует о пребывании системы в двухфазном состоянии.

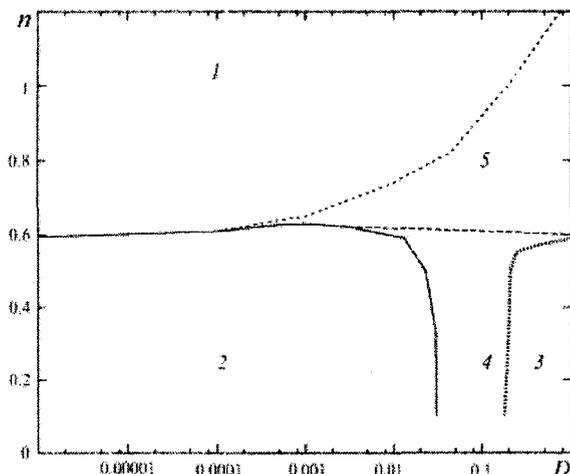


Рис. 6. Фазовая диаграмма на плоскости параметров «температура-плотность» для ансамбля пассивных частиц с потенциалом Морзе, $N=4$, $\gamma_0=1$. Показаны области: 1 – сплошной решетки, 2 – однокластерного состояния, 3 – состояния с преобладанием мономеров, 4 – мультикластерного состояния, 5 – состояния плотного ансамбля с разрывом решетки

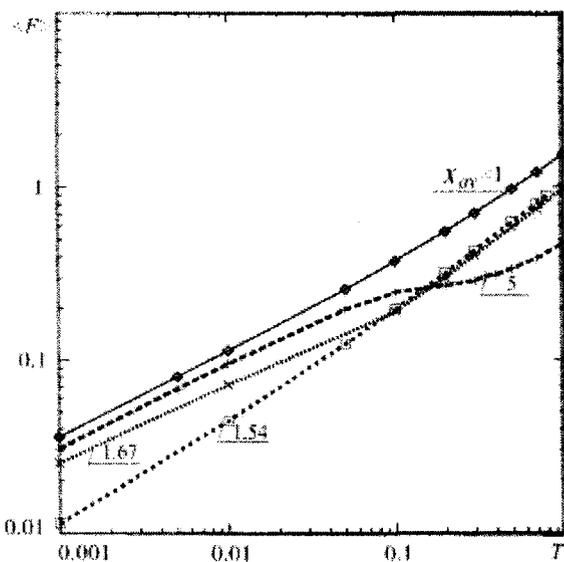


Рис. 7. Зависимость средней силы $\langle F \rangle$ («давления») от температуры при постоянном «объеме» X_{av} для ансамбля с потенциалом Морзе. $N=4$, $b=1$, $\gamma_0=1$

3. АТТРАКТОРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АНСАМБЛЯХ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ

Концепции ансамблей классических (пассивных) броуновских частиц и решеток,

взаимодействующих посредством потенциальных сил частиц, были недавно расширены за счет добавления частицам нового свойства – возможности быть активными [4–6]. Это подразумевает, что коэффициент трения пассивных частиц $\gamma_0 = \text{const} > 0$ заменяется на зависящий от скорости коэффициент $\gamma(v)$, который в определенном диапазоне значений скорости может быть отрицательным. Поэтому частица при движении в среде может не только терять энергию за счет трения, но и извлекать энергию из среды. Не обсуждая здесь возможные механизмы такого энергообмена (см. об этом, например, в [4, 6]), отметим, что, как правило, $\gamma(v) = \gamma_0 + \gamma_a(v)$ задается в двух формах: Рэлея [5, 21–23]

$$\gamma(v) = -\mu\gamma_0 \left(1 - v^2/v_d^2\right), \quad (17)$$

и в более сложной форме, используемой обычно в биоэнергетике [24–26]

$$\gamma(v) = -\gamma_0 \left(1 - \frac{\delta}{1 + v^2/v_d^2}\right), \quad (18)$$

При малой энергии обе формулы описывают как пассивные частицы (но с непостоянным коэффициентом трения) при $\mu < 0$ и $\delta < 1$ соответственно, так и активные, если $\mu > 0$ и $\delta > 1$. При этом формула (17) является асимптотической для (18), если $\delta = \mu + 1$ и $v_d^2 = \delta v^2$. Отсюда следует, что в отсутствие стохастической силы единственное устойчивое состояние несвязанной пассивной частицы $v = 0$ при $\mu > 0$ ($\delta > 1$) теряет устойчивость и появляются два новых аттрактора $v = v_d$ и $v = -v_d$ – частица становится активной, получая возможность увеличивать свою энергию при движении. В ансамбле частиц, взаимодействующих посредством потенциальных сил, в этом случае появляются сразу несколько аттракторов. Их количество и форма зависят от плотности ансамбля, поэтому рассмотрим опять два асимптотических случая плотного и неплотного ансамблей, а затем обсудим трансформацию характеристик при изменении плотности.

3.1. Диссипативные солитоны цепочки Тоды–Рэлея

Названием «цепочка Тоды–Рэлея» принято обозначать одномерный ансамбль ак-



тивных частиц с коэффициентом трения в форме Рэлея (17), связанных силами с потенциалом Тоды (3) [5, 21–24]. При $\mu > 0$ в кольцевой цепочке Тоды, состоящей из N частиц, возможно возбуждение $N+1$ аттракторов, отличающихся значением средней скорости $\langle v \rangle$ и бассейнами притяжения. Два аттрактора с наибольшими значениями скорости $\pm v_d$ соответствуют движению ансамбля как целого вправо-влево, один – в случае четного N – оптическим колебаниям, в которых соседние частицы движутся в противофазе, а средняя скорость равна нулю, остальные – так называемые диссипативные солитоны. При возбуждении m -солитонной волны m частиц движутся навстречу $N-m$ остальным, поэтому наибольшую скорость имеют две односолитонные моды (они отличаются друг от друга лишь направлением средней скорости). С увеличением m средняя скорость ансамбля падает, поскольку направление движения солитона противоположно направлению средней скорости (рис. 8). Варьированием на-

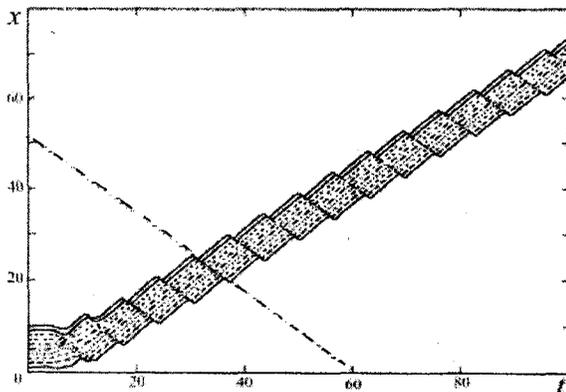


Рис. 8. Траектории 10 частиц в ансамбле активных частиц Тоды–Рэлея при возбуждении единственного солитона (его траектория показана штриховой линией). $n=1, \mu=1, \gamma_0=0.8, b=1, D=0$

чальных условий в компьютерном эксперименте показано [15, 21–24], что в отсутствие внешнего случайного воздействия на плотный ансамбль наиболее вероятно его движение как целого, а наименее вероятно возбуждение в нем оптических колебаний. Также достаточно легко возбудить односолитонные режимы, которые могут использоваться для реализации предложенных недавно механизмов взаимодействия с внешними частицами [28]. Однако при увеличении амплитуды D внешней случайной силы именно режимы с наибольшей средней скоростью разрушаются

раньше. Поэтому функция вероятности возбуждения m -солитонных волн, имеющая при низкой температуре два максимума при $\langle v \rangle = \pm v_d$, с возрастанием D трансформируется в функцию с одним максимумом при $\langle v \rangle = 0$ ⁴. Тем не менее диссипативные солитоны гораздо более устойчивы, чем солитоны в цепочках пассивных частиц, с чем связывают их возможную роль в различных, например биоэнергетических процессах.

3.2. Кластеры-аттракторы в неплотных ансамблях Морзе

Так же, как в ансамблях пассивных Тоды–частиц, в цепочке Тоды–Рэлея невозможно образование кластеров. Но в неплотных ансамблях с потенциалом Морзе кластеры образуются, хотя механизм их рождения и свойства отличаются от обнаруженных в пассивных цепочках [14, 16–17]. Во-первых, в отсутствие внешнего шума они являются регулярными аттракторами с ненулевыми значениями кинетической энергии. При низкой температуре система не может «переходить» с одного аттрактора на другой, поэтому вероятность возбуждения того или иного аттрактора определяется размерами его бассейна притяжения. Во-вторых, как показывают данные компьютерного моделирования, аттракторы в неплотных ансамблях другие, чем в плотных. Частицы могут образовать либо один большой кластер, движущийся или направо, или налево со скоростью \hat{v}_d , либо разделиться на две группы-кластеры, движущиеся навстречу друг другу. Чем сильнее различается количество частиц в кластерах, тем больше средняя скорость ансамбля, которая может быть оценена соотношением

$$\langle v \rangle \approx \hat{v}_d \frac{N-2m}{N}, \quad (19)$$

где m – число частиц в меньшем кластере.

Вероятность возбуждения того или иного состояния при малой температуре (амплитуде D) зависит от соотношения, средней кинетической энергии частицы $T_{kin} \sim V_d$ и глубины потенциальной ямы ΔU . Если кинетическая энергия мала по сравнению с ΔU , то при встрече частиц происходит их объединение в кластер, поэтому в этом случае наиболее ве-

⁴ Отметим, что, говоря о температуре систем активных частиц, имеют в виду именно величину D , поскольку температура активных частиц не определяется однозначно средней кинетической энергией, как в классических термодинамических системах (более подробно см., например, [6, 17]).



роятно возбуждение состояния с одним большим кластером [17], которое является аналогом движения ансамбля как целого в плотных ансамблях (решетках). При обратном соотношении энергий наиболее вероятно возбуждение «оптических» двухкластерных колебаний при четном $N=2M$ [17]. Поэтому, в частности, энтропия системы с двухкластерными состояниями при низких температурах выше, чем энтропия системы с единственным устойчивым состоянием равновесия, несмотря на то что потенциальная энергия двухкластерного состояния выше, чем состояния с единственным кластером. Однако при увеличении температуры возможен переход такой системы в более упорядоченное состояние с одним большим кластером и меньшей энтропией. Лишь при превышении температуры «плавления» кластер начинает разрушаться, как и в ансамбле пассивных частиц. Можно предполагать, что обнаруженное явление повышения упорядоченности поведения системы с ростом температуры является одним из проявлений эффектов стохастического резонанса [8], хотя этот вопрос требует специального изучения. Интересно также, что зависимости температур «плавления» и «кипения» от параметра δ являются немонотонными (рис. 9). При $0 < \delta < 1$ извлечение частицами некоторой энергии из среды не компенсирует полностью потерь энергии, частицы остаются диссипативными, но значения температур «плавления» и «кипения» снижаются. Снижение температур продолжается и в некотором диапазоне значений $\delta > 1$. Однако при превышении некоторого критического значения обе температуры фазовых переходов начинают возрастать, поскольку аттракторы системы становятся более устойчивыми.

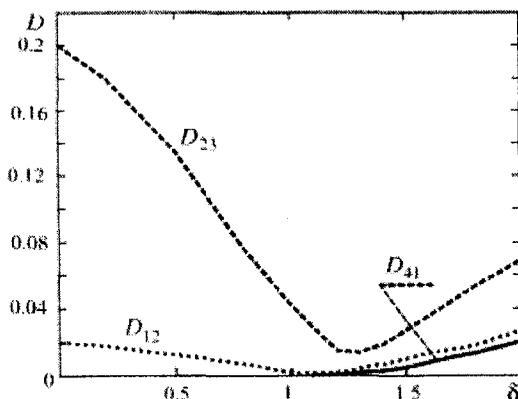


Рис. 9. Зависимость значений шумовой силы, соответствующих фазовым переходам, в ансамбле активных частиц с потенциалом Морзе и «биоэнергетическим» отрицательным трением. $N=4$, $n=1/3$, $b=1$. Индексы величин D показывают, какие области на фазовой диаграмме (см. рис. 10) разделяет данная кривая

3.3. Фазовая диаграмма ансамбля активных частиц

На рис. 10, а представлена фазовая диаграмма ансамбля активных частиц с низкой плотностью, $n < n_{c2}$, $N=4$, $\hat{v}_d=1$ и $\Delta U=0.5$. По ней можно судить о трансформации областей реализации различных фазовых состояний, сравнивая ее с аналогичной диаграммой для ансамбля пассивных частиц (рис. 10, б). Нетрудно видеть, что в результате появления аттракторов у ансамбля (область 4) фазовая плоскость устроена теперь сложнее. Область

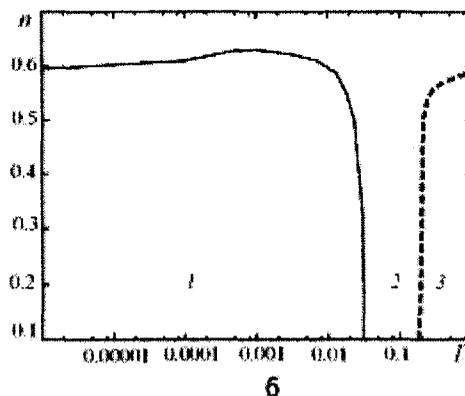
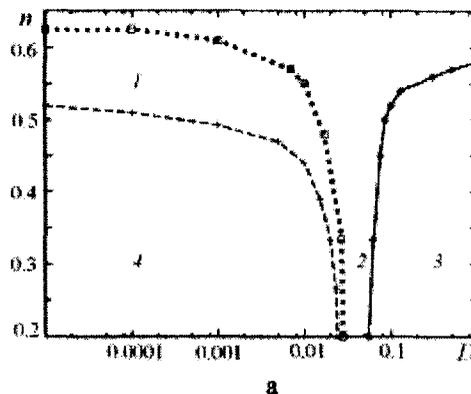


Рис. 10. Фазовая диаграмма на плоскости параметров «температура–плотность» для неплотного ансамбля активных (а) и, для сравнения, пассивных (б) частиц с потенциалом Морзе, $N=4$, $\gamma_0=1$, $\delta=2$. Показаны области: 1 – однокластерного состояния, 2 – мультикластерного состояния, 3 – состояния с преобладанием мономеров, 4 – двухкластерного состояния

реализации наиболее устойчивого состояния с единственным кластером существует в достаточно широком диапазоне температур только в ансамблях с плотностью, близкой к критическому значению. С понижением плотности она сильно сокращается и возможно, что при низкой плотности исчезает вовсе. Очевидно, что с увеличением параметра δ область с превалирующим возбуждением одного кластера уменьшается все больше, а об-



ласть мультистабильных состояний-аттракторов все более расширяется. В результате ансамбль все более теряет свойства классической термодинамической системы с известными температурными зависимостями усредненных характеристик. Он превращается в мультистабильную автоколебательную систему, в которой лишь при большой интенсивности внешнего шума могут происходить переходы с аттрактора на аттрактор, определяющие, как можно предполагать, другую динамику нежели у ансамблей с пассивными частицами. Однако ее закономерности еще предстоит выяснить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нелинейность потенциалов взаимодействия в ансамблях классических (пассивных) броуновских частиц может приводить при достаточно высоких интенсивностях внешнего шума (температуры окружающей среды) к образованию нелинейных коллективных пространственно-временных структур, включая солитоноподобные структуры и кластеры. Их возбуждение вызывает изменение макросостояний ансамблей, в частности, удельной теплоемкости, давления, энтропии. Инструментами для идентификации коллективных структур могут служить динамический структурный фактор и функция распределения вероятности возбуждения кластеров, полученные при численном моделировании поведения системы, в том числе с использованием ансамблей с очень малым числом частиц. В системах с потенциалом Toda пространственные структуры более устойчивы, чем в системах с потенциалами, обладающими потенциальной ямой конечной глубины. При большой энергии частиц спектр пространственно-волновых структур в системах с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе соответствует нерегулярному поведению даже при изоляции системы от внешней среды. Вблизи фазовых переходов спектр имеет вид $1/f$ типа.

В плотных ансамблях (цепочках) активных броуновских частиц возбуждаются диссипативные солитоны, причем вероятность возбуждения солитонов с более высокой средней скоростью ансамбля выше. В ансамблях низкой плотности с потенциалом Морзе при низкой температуре частицы или образуют один большой кластер или разде-

ляются на два кластера, движущихся навстречу друг другу. В последнем случае при повышении температуры возможен переход системы в более упорядоченное состояние с единственным кластером.

Библиографический список

1. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986.
2. Климонтович Ю.Л. Нелинейное Броуновское движение // УФН. 1994. Т. 37. С.737–766.
3. Молекулярная динамика ферментов / Под ред. Ю.М. Романовского, В. Эбелинга. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000.
4. Stochastic Dynamics of Reacting Biomolecules / Eds. W. Ebeling, L. Schimansky-Geier, Yu. Romanovsky. Singapore: World Scientific, 2002.
5. Nekorkin V.I., Velarde M.G. Synergetic Phenomena in Active Lattices. Patterns, Waves, Solitons, Chaos. Berlin: Springer, 2002.
6. Schweitzer F. Brownian Agents and Active Particles. Collective Dynamics in the Natural and Social Sciences. Berlin: Springer, 2003.
7. Toda M. Теория нелинейных решеток. М.: Мир, 1984.
8. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. М.: Ижевск, 2003.
9. Никитин Н.Н., Разевич В.Д. Методы цифрового моделирования стохастических дифференциальных уравнений и оценка их погрешностей // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1978. Т.18, № 1. С. 106–117.
10. Toda M., Saitoh N. The classical specific heat of the exponential lattice // J. Phys. Soc. (Japan) 1983. V. 52. P. 3703–3705.
11. Bolterauer H., Oppen M. Solitons in the Statistical Mechanics of the Toda Lattice. // Condensed Matter. 1981. V. B42. P.155–161.
12. Jenssen M., Ebeling W. Distribution functions and excitation spectra of Toda systems at intermediate temperatures // Physica D. 2000. V. 141. P.117–132.
13. Ebeling W., Chetverikov A., Jenssen M. Statistical thermodynamics and non-linear excitations of Toda systems // Ukrain. Phys. J. 2000. V. 45. P. 479–487.
14. Dunkel J., Ebeling W., Erdman U. Thermodynamics and transport in an active Morse ring chain // Eur. Phys. J. 2001. V. B24. P. 511–524.
15. Dunkel J., Ebeling W., Erdman U., Makarov V.A. Coherent motions and clusters in a dissipative Morse ring chain // Intern. J. Bif. and Chaos. 2002. V. 12, № 11. P. 2359–2377.
16. Chetverikov A., Dunkel J. Phase behavior and collective excitations of the Morse ring chain // Eur. Phys. J. 2003. V. B35. P. 239–253.
17. Chetverikov A., Ebeling W., Velarde M.G. Thermodynamic and phase transitions in dissipative and active Morse chain // Eur. Phys. J. 2005. V. 44. P. 509–519.
18. Ланда П.С. Нелинейные колебания и волны. М., 1997.



19. *Shang-keng Ma*. Calculation of entropy from data of motion // *J. Stat. Phys.* 1981. V. 26. P. 221.
20. *Четвериков А.П., Эбелинг В.* Структурные свойства молекулярных цепочек с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45, № 3. С. 445–451.
21. *Makarov V.A., Ebeling W., Velarde M.* Soliton-like waves on dissipative Toda lattices // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2000. V. 10. P. 1075–1089.
22. *Ebeling W., Erdman U., Dunkel J., Jenssen M.* Nonlinear Dynamics and Fluctuations of Dissipative Toda Chains // *J. Stat. Phys.* 2000. V. 101. P. 443–457.
23. *Makarov V.A., del Rio E., Ebeling W., Velarde M.G.* Dissipative Toda-Rayleigh lattice and its oscillatory modes // *Phys. Rev. E.* 2001. V. E64. P. 036601–1/14.
24. *Rio E. del, Makarov V.A., Velarde M.G., Ebeling W.* Mode transitions and wave propagation in a driven-dissipative Toda-Rayleigh ring // *Phys. Rev. E.* 2003. V. E67. P. 056208–1/9.
25. *Ebeling W., Schweitzer F., Tilch B.* Active Brownian particles with energy depots modeling animal mobility // *Biosystems.* 1999. V. 49. P. 17–29.
26. *Schweitzer F., Ebeling W., Tilch B.* Phys. Complex Motion of Brownian Particles with Energy Depots // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 5044–5047.
27. *Erdman U., Ebeling W., Schimansky-Geier L., Schweitzer F.* Brownian particles far from equilibrium // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. B15. P. 105–113.
28. *Velarde M.G., Ebeling W., Chetverikov A.P.* On the possibility of electric conduction mediated by dissipative solitons // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2005. V. 15, № 1. P. 245–251.

УДК 539.194

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г.Н. Тен, Т.Г. Бурова, В.И. Баранов*

Саратовский государственный университет,
кафедра прикладной оптики и спектроскопии
E-mail: TenGN@info.sgu.ru

*Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

Рассмотрены методы определения параметров молекулярных моделей в возбуждённых электронных состояниях. Построены структурно-динамические модели многоатомных молекул полуэмпирическим методом гибридных атомных орбиталей. Показана возможность идентификации по электронно-колебательным спектрам таутомерных форм в разных фазовых состояниях, а также с учетом межмолекулярного взаимодействия.

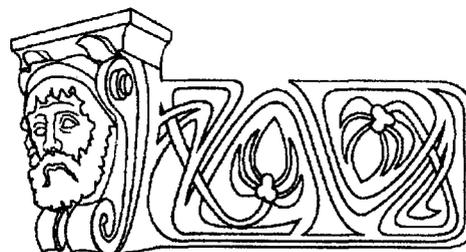
VIBRONIC SPECTRA AND STRUCTURE OF EXCITED STATES OF POLYATOMIC MOLECULES

G.N.Ten, T.G. Bourova, V.I. Baranov

The methods of determination of molecular model parameters in excited electronic states are considered. Structural-dynamic models polyatomic molecules are developed using a semi-empirical method of hybridized atomic orbitals. It is shown that the electronic-vibrational spectra make it possible to identify the tautomeric forms in different phases states, taking into account the intermolecular interaction.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул является одной из актуальных задач теоретической и экспериментальной молекулярной спектроскопии. Современное спектроскопическое исследование с необходимостью предполагает построение теоретического спектра, причём тем более точного и подробного, чем более детальной является изучаемая молекулярная модель.



Расчёт структуры электронных спектров многоатомных молекул требует решения двух задач: вычисления возникающих в теории интегралов и определения изменения структуры молекул при возбуждении. Если первую задачу можно считать решённой, так как разработаны соответствующие методы и они реализованы в виде программ [1–3], то при решении второй задачи возникают существенные трудности.

Как известно, знание изменения геометрии при электронном возбуждении является важным фактором для выявления связи химических и биофизических свойств молекул в возбуждённом состоянии с характеристиками соответствующих электронных переходов, что представляет несомненный интерес как для прогнозирования свойств объектов при молекулярном моделировании [4, 5], так и для теории химических реакций [6, 7, 8].

Целью настоящего обзора является обсуждение существующих методов определения параметров потенциальных поверхностей многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях и расчёт вибронных спектров кислородосодержащих и гетероциклических соединений на основе полученных структурно-динамических моделей.