

Санкт-Петербургский государственный университет  
Физический факультет  
Кафедра статистической физики



## ОПИСАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ БЕЛКОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ СФЕР

Магистерская диссертация студента  
дневного отделения

\_\_\_\_\_ **Замышляевой Анастасии Владимировны**

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ д. ф. м. н., проф. **Романов В.П.**

Рецензент:

\_\_\_\_\_ д. ф. м. н., проф. **Лушников С.Г.**

Санкт-Петербург  
2013

## Содержание

Введение.....	3
1. Растворы белков.....	3
2. Определение превращений структуры белковых растворов из нейтронных и оптических экспериментов.....	7
Глава 1. Рассеяние нейтронов и электромагнитных волн в неоднородных средах.....	12
1.1 Рассеяние нейтронов.....	12
1.2 Рассеяние электромагнитных волн, экстинкция.....	14
1.3 Показатель преломления неоднородной среды.....	17
Глава 2. Рассеяние на системе твердых сфер.....	21
2.1 Структурный фактор и прямая корреляционная функция в приближении Перкуса-Йевика .....	21
2.2 Интенсивность рассеяния системой сферических частиц одного размера.....	23
2.3 Функция распределения Шульца.....	26
Глава 3. Анализ и обработка данных.....	29
3.1 Расчет коэффициента экстинкции для раствора белков в приближении твердых сфер.....	29
3.2 Расчет интенсивности рассеяния в приближении твердых сфер.....	33
3.3 Анализ концентрационной температурной зависимости показателя преломления.....	39
Заключение.....	41
Список литературы.....	42

## Введение.

### 1. Растворы белков.

Еще в самом начале 21го века выдающийся советский и российский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии по физике Виталий Лазаревич Гинзбург в своей статье о важнейших, еще не раскрытых проблемах в физике[1] описывал насколько возросла роль биологии в современном мире, а именно молекулярной биологии и биофизики. В этой работе мы попытались описать биологический объект с помощью физически понятной модели, связать эти две науки и объяснить результаты экспериментальных данных.

Рассмотренные нами биологические объекты - это белки. Все белки являются биополимерами, выполняющими важнейшую роль для нормального функционирования живых организмов, это своего рода строительные блоки клетки, участвующие во всех биологических процессах. Как ферменты белки являются катализаторами химических реакций, так же они ответственны за формирование наследственной информации и ее перенос, могут действовать как антитела, гормоны, токсины, упругое волокно или быть источником люминесценции[2]. Такое повсеместное участие белков и привело к их детальному изучению.

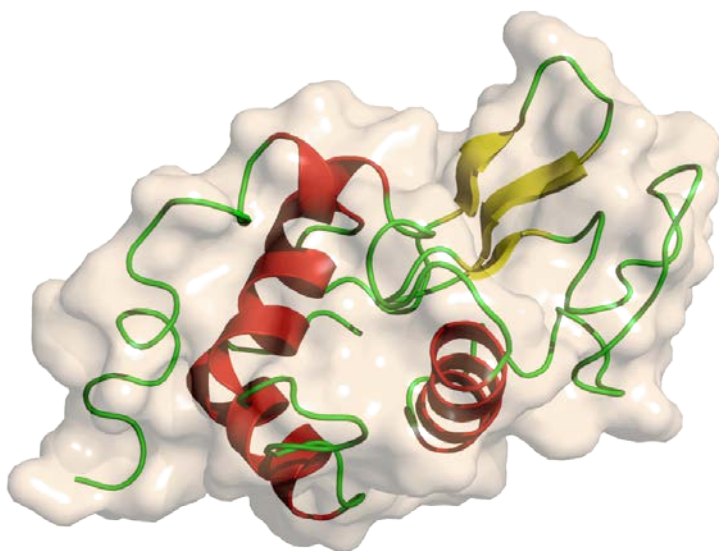


Рис.1

Схематичный вид молекулы лизоцима глобулярного яичного белка.

В большинстве случаев в качестве модели для изучения белковых свойств в общем используют белок лизоцим куриного яичного белка. Это один из самых изученных в наше время белков, первая модель его пространственной структуры была получена еще в 1965 году с помощью рентгеновской кристаллографии, а на сегодняшний день она достоверно установлена и полностью расшифрована. Лизоцим - глобулярный белок (по форме близок к эллипсоиду), представляющий собой полипептидную цепь, состоящую из 129

аминокислотных остатков и имеющую молекулярную массу 14,4 kDa[3]. Молекула этого белка обладает жесткими сульфидными, водородными и пептидными связями, гидрофобной и

гидрофильной частями, что обеспечивает определенную упаковку. Размер лизоцима примерно 28X30X32 ангстрем.

У человека лизоцим присутствует везде в местах взаимодействия с окружающей средой: в желудке, носовой слизи, слезах, слюне, молоке. Так же без него не обходится строение большинства тканей. Заметим, что в живой клетке белок лизоцим присутствует в довольно высокой концентрации, около 250 мг/мл[3]. Изучение именно таких растворов и вызывает наибольший интерес.

Процесс, который будет нас интересовать, называется температурной денатурацией белка. Денатурация – это разрушение природной (нативной) пространственной структуры, то есть такой последовательности аминокислот и пространственных связей, которые соответствуют функционированию белка, что приводит к потере биологической активности. Денатурация может происходить из-за приведения белка к аномальной температуре (это и есть интересующая нас тепловая денатурация), а может – из-за взаимодействия с денатурантом (для белка денатурантом является мочеви́на). Тщательно изучается возможность обратимости этого процесса. С 60-х годов известно, что если денатурация проходила «мягко» (то есть белок небольшого размера, не подвергался сильным химическим изменениям, не происходил разрыв цепи), то при постепенном возврате окружающей среды к нормальным условиям пространственная нативная природа белка самопроизвольно восстанавливается, но действительно эффективная ренатурация требует точнейшей подготовки экспериментальных условий. Обратимость денатурации белков (при их небольшой величине) является невероятно важным фактом: так как биологически активная структура оказывается стабильной и равновесной, становится возможным описывать эти переходы с помощью термодинамики. Но способность к ренатурации заметно понижается или вообще исчезает с увеличением размера белка, так как повышается вероятность выпадения осадка или появления агрегатов из денатурированных молекул.

Тепловая денатурация может быть холодной или тепловой. Разрушение нативной природы белка с ростом температуры кажется очевидным – плавление, а вот результат понижения температуры может наблюдаться не всегда, для многих белков раствор в приборе замерзает раньше, чем происходит холодная денатурация. Впервые холодную денатурацию обнаружили в лаборатории Привалова. Причиной её является сильное убывание гидрофобного взаимодействия в молекуле с уменьшением температуры, а именно энергия гидрофобного взаимодействия проявляется в теплоемкости молекулы, в результате теплота плавления значительно падает вместе с температурой, а в некоторых случаях даже может

поменять знак, что приводит к разрушению молекулы[4]. Хотелось привести парадоксальную параллель денатурации белка и кипения воды. Для последнего нужно либо повышать температуру, либо понижать внешнее давление, так и у первого: либо ослабляем гидрофобное давление, которое сжимает молекулу, что фактически дает результат в виде «закипания» белка, либо непосредственно повышаем температуру.

Рассмотрим чуть более подробно, что происходит при увеличении температуры с лизоцимом. При нагревании лизоцим сначала принимает состояние «расплавленной» глобулы, разделяющее состояние функционирующего белка и полностью разрушенного[5]. Такое состояние крайне неустойчиво (но при определенных внешних условиях: температуре, рН, гидростатическом давлении, солености раствора можно добиться и обратного)[6]. В этот момент увеличиваются мелкомасштабные флуктуации групп атомов так, что дальнейшее увеличение температуры дает возможность соприкосновения гидрофобных частей молекулы с раствором, соответственно более выгодным состоянием становится объединение молекул в агрегаты, для скрывания гидрофобных частей внутри, после чего белок необратимо теряет свои активные биологические свойства, а раствор становится гелеподобным[3]. Именно наличие агрегации не позволяет белку ренатурировать в нашем случае.

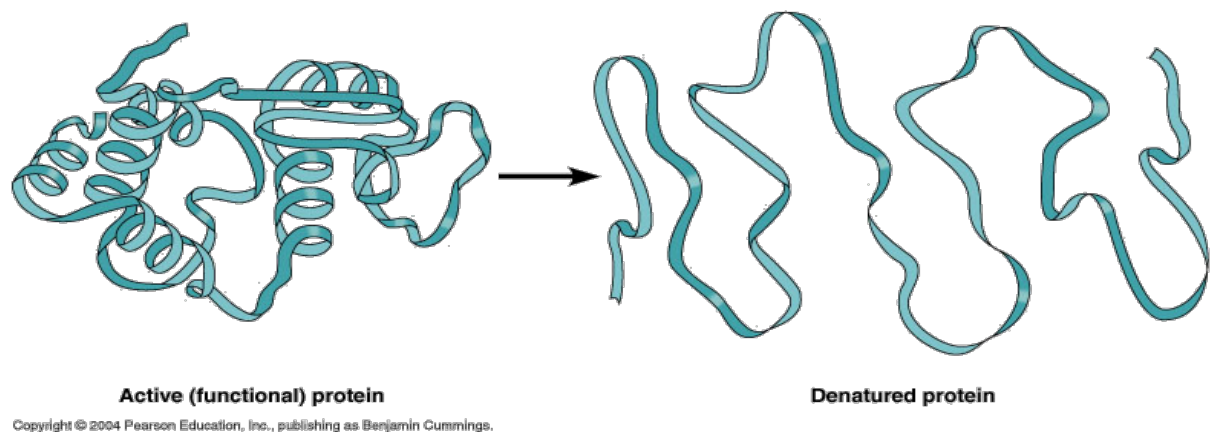


Рис.2

Разворачивание молекулы белка при денатурации.

Для определения изменений трехмерной структуры белка во многих работах использовали мандельштам-бриллюэновское рассеяние света, крайне чувствительное к подобным фазовым превращениям[3]. Процесс «разворачивания» глобулы и агрегации так же изучался с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, оптических и атомных силовых микроскопов, малоугольного рентгеновского и нейтронного рассеяния света, так же изучалась вязкость, спектры КД в ближнем и дальнем ультрафиолете, инфракрасная спектроскопия и ЯМР[4]. Эти работы позволили понять, что у белков есть три свойства всегда резко меняющиеся при денатурации: это их биологическая активность, упорядоченность окружения боковых групп и определенность глобулярной структуры. Размер глобулярного белка и плотность его гидрофобной части могут значительно меняться. При фиксированных начальных условиях, в опытах получали системы, где образовывались необратимые кластеры размерами от двадцати-тридцати нанометров до размеров порядка нескольких микрон. Так же в случае агрегации обнаружили, что на самом деле пространственная организация и механические свойства кластеров практически не зависят от первоначальной концентрации белка.

Сегодня нет какой-то одной универсальной модели для описания белков. Для исследования белков небольших размеров широко используется термодинамика. Есть определенные методы для построения характерных пространственных структур по имеющейся в белке последовательности химических данных. Для этого разработаны две стратегии предсказания организации белка: по первой – архитектура белка ищется как результат кинетического процесса сворачивания, по второй - как структура с наименьшей свободной энергией возможной для такой последовательности[4]. В теоретических работах часто используют масс-фрактальную модель белков Александра и Орбаха[7].

В наше время, агрегация является одной из основных задач во многих областях, так как имеет непосредственно прямое отношение к промышленности и клиническим патологиям (таким как нейродегенеративные болезни или болезни системы, например, болезнь Крейтцфельдта-Якоба, Альцгеймера и другие). Вдобавок, важность предсказания, контроля и построения фиксированных белковых кластеров повышается из-за возрастания необходимости в белковых структурах как новых биоматериалах, с расчетом использования в пищевой структуре или клеточных строительных материалах[8].

## 2. Определение превращений структуры белковых растворов из нейтронных и оптических экспериментов.

В нашей работе мы опираемся на численные результаты следующих трех экспериментов: рассеяние нейтронов на белковых структурах, рассеяние электромагнитных волн для определения экстинкции и так же рассеяние электромагнитных волн для получения показателя преломления среды.

Рассмотрим первый эксперимент, по нейтронному рассеянию[7]. Целью этой работы было описать структуру и динамику белка в рамках фрактального приближения. Работа проводилась над лизоцимом куриного яичного белка. Длина волны нейтронного рассеяния  $\lambda=3.38$  ангстрем, волновой вектор  $Q$  менялся в диапазоне от 0.0401 до 0.5088 ангстрем. В этих пределах была получена интенсивность рассеяния в зависимости от волнового вектора в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах и концентрациях раствора. Результаты эксперимента приведены ниже на рис. 3.

Из рисунка видно, что интенсивность затухает везде примерно в десять раз. Особое внимание уделялось выделенным на рисунке диапазонам волнового вектора, именно они отвечают за пространственную организацию лизоцима. Согласно теории, рассматривающей белковую структуру как фрактал, интенсивность рассеяния в этих промежутках величины волнового вектора связана с фрактальной размерностью (фрактальная размерность отражает пространственную упаковку белка, чем она ближе к значению 3, топологической размерности пространства, где находится объект, тем более плотно упакован белок) следующим выражением:

$$I \propto Q^{-D},$$

где  $I$  – интенсивность рассеяния,  $Q$  – волновой вектор,  $D$  – фрактальная размерность белка.

Было получено, что при температуре 300 К размерность близка к значению 2.78-2.79, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами фрактальной размерности для нативной пространственной структуры лизоцима, при  $T = 337.5$  К эта величина начинает уменьшаться, а значит уже при этой температуре архитектура белка деформируется, и в итоге при температуре 344.5 К величина размерности достигает значения, рассчитанного для денатурированного белка, с менее сжатой упаковкой, чем начальная.

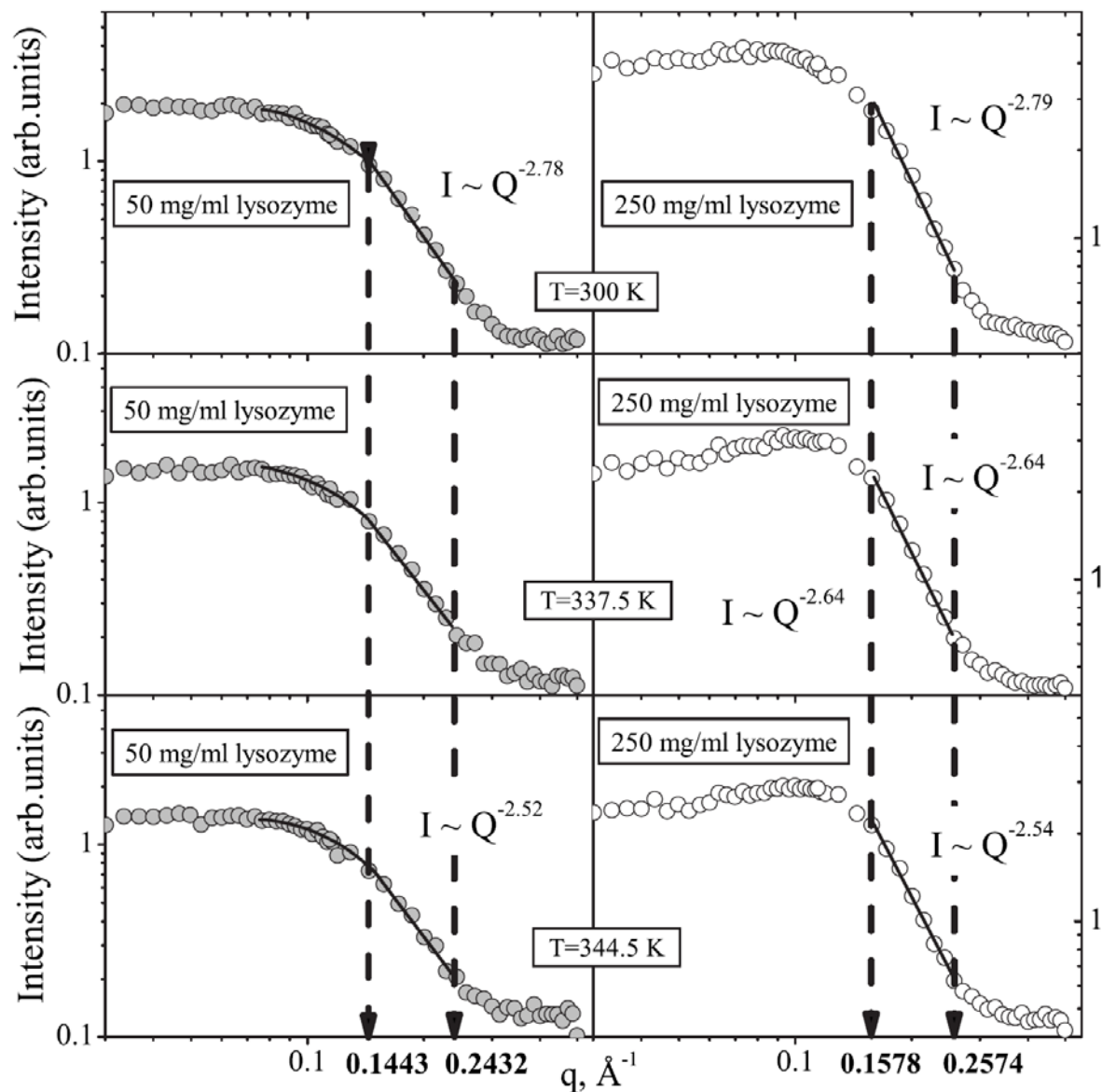


Рис.3

Малоугловое нейтронное рассеяние раствором лизоцима для различных температур в двойном логарифмическом масштабе. Круглыми точками обозначены экспериментальные данные, сплошная линия - это аппроксимация экспериментальных данных для определения фрактальной размерности белка[7].



Второй рассматриваемый эксперимент-это рассеяние электромагнитных волн с длиной волны  $\lambda = 5,145 \cdot 10^{-5}$  см на белковом растворе с объемной концентрацией  $C = 0,25$ . Была получена зависимость экстинкции от температуры при подходе слева к температуре фазового превращения[9]. Приближение к точке фазового перехода приводит к увеличению потерь света на рассеяние, а следовательно к росту коэффициента экстинкции. Явное выражение для коэффициента экстинкции с использованием приближения Орнштейна-Цернике имеет вид:

$$\sigma = \pi R_{sc}(\psi) \left[ \frac{2\alpha^2 + 2\alpha + 1}{\alpha^3} \ln(1 + 2\alpha) - 2 \frac{1 + \alpha}{\alpha^2} \right],$$

где  $R_{sc}(\psi) = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \psi} \right)^2 \langle |\delta\psi|^2 \rangle$  - константа рассеяния на флуктуациях параметра порядка,

$\delta\psi$  - флуктуации параметра порядка, ответственного за фазовый переход,

$$\langle |\delta\psi|^2 \rangle \sim \left( \frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^{-\gamma} \equiv \tau^{-\gamma}, \quad T_c - \text{критическая температура, } \gamma - \text{критический индекс}$$

восприимчивости,  $\alpha = 2(kr_c)^2$ ,  $k = 2\pi n / \lambda$ ,  $n$  - показатель преломления,  $r_c = r_0 \tau^{-\nu}$  - радиус корреляции,  $\nu$  - критический индекс[3].

Эта зависимость приведена на рис.4.

Где  $\sigma \cdot l$  - безразмерный коэффициент экстинкции. Критическая температура  $T_c$  равна 343К. Наибольшее значение коэффициента экстинкции  $\sigma$  -  $2 \text{ см}^{-1}$ , из графика легко определить, что  $\sigma$  изменяется примерно от  $0.004 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает значению экстинкции вдали от точки денатурации (331 К), до  $2 \text{ см}^{-1}$  при подходе к критической температуре. Из этих данных видно, что раствор биологически активного лизоцима хорошо пропускает свет, т.е. является практически прозрачным, но при подходе к точке денатурации это свойство пропадает.

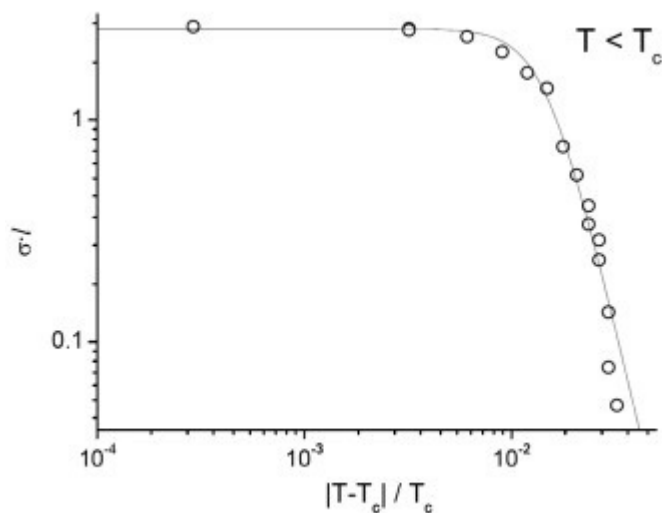


Рис 4.

Зависимость безразмерного коэффициента экстинкции  $\sigma \cdot l$  от относительной температуры. Пустыми кружочками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретический расчет[9].

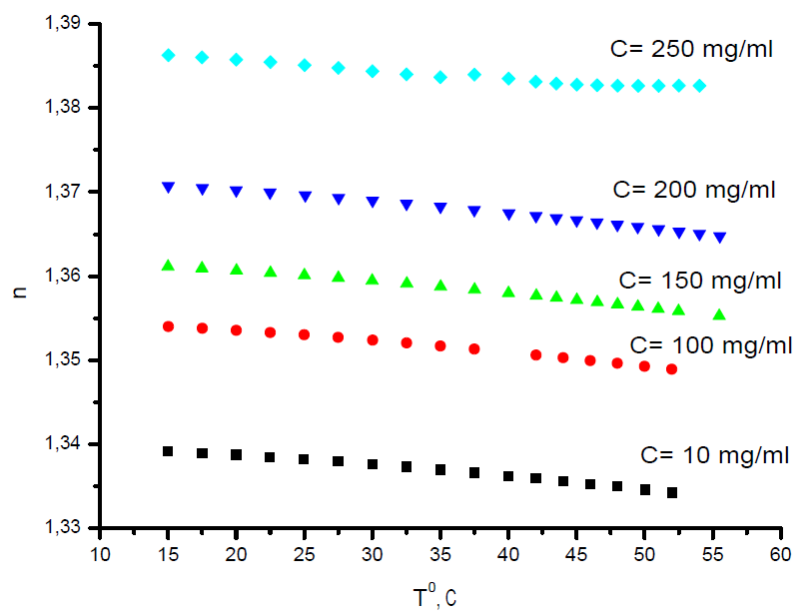


Рис.5

Зависимость показателя преломления от температуры при различных концентрациях[10].

Третий эксперимент так же является рассеянием электромагнитных волн с длиной волны  $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-5}$  см на белковых растворах с различной концентрацией [10]. В ходе эксперимента получали зависимости от температуры показателя преломления при различных концентрациях раствора. На сегодняшний день технологии и методы позволяют измерять эту величину очень точно, вплоть до пятого знака после запятой. В самом простом приближении показатель преломления является линейной функцией от концентрации, но даже на таком рисунке видно, что это не так, а значит в показателе преломления присутствует и нелинейный вклад.

Полученные экспериментальные данные показаны на рис. 5. Различные цвета отвечают различным концентрациям.

Как видно все три типа экспериментов относятся к одним и тем же растворам лизоцима, но интерпретация результатов строится исходя из различных представлений о трансформации структуры раствора. В случае нейтронного эксперимента используется фрактальная модель, для описания экстинкции – модель Ландау для фазовых переходов второго рода, а поведение показателей преломления вообще не анализировалось. Поэтому представляет интерес попытаться объяснить полученные экспериментальные результаты в рамках единой модели, учитывающей специфику трансформации молекул белка в растворах. Исходя из общих знаний о белках, в качестве такой модели мы рассматриваем молекулы в растворе как сферические частицы. С повышением температуры при подходе к точке денатурации размер этих сферических частиц увеличивается за счет присоединения молекул растворителя. На следующем этапе происходит объединение частиц и образование комплексов. С точки зрения статистического подхода данный раствор моделируется как полидисперсная система твердых сфер, средний размер которых с температурой изменяется.

## Глава 1. Рассеяние нейтронов и электромагнитных волн в неоднородных средах.

В этой главе приводятся общие сведения о малоугловом нейтронном рассеянии, рассеянии электромагнитных волн в неоднородной среде, вводятся основные понятия. Будем считать, что наша неоднородная среда представляет собой взвесь из шарообразных молекул белка, с некоторой своей диэлектрической проницаемостью, отличной от диэлектрической проницаемости растворителя (буфера).

### 1.1 Рассеяние нейтронов.

Малоугловое нейтронное рассеяние является дифракционным методом, который часто используется в молекулярной биологии и биофизике для исследования надатомной структуры вещества. Длина волны при этом, как правило, достигает нескольких ангстрем. Так как в молекулярной биологии межатомные расстояния такого же порядка что и длина волны, то для изучения вещества необходимо определение дифракционной картины лишь для малых углов рассеяния, отсюда и произошло название метода. Разработка и практическое приложение малоуглового нейтронного рассеяния для исследования организации веществ началась с работ А.Гинье в 1938 году, а дальнейшее свое экспериментальное и теоретическое развитие получила в 1950-х годах Г.Породом, В.Луззати, О.Кратки, П.Дебаем, П.Бименом[11].

Рассеяние нейтронов – это рассеяние в основном на атомных ядрах, значительный порядок величины нейтронное рассеяние на электронах имеет место лишь в магнитных веществах.

Рассмотрим ситуацию, когда плоская монохроматическая волна падает на рассеивающий центр, находящийся в точке  $O$ . Этот центр становится источником новой сферической волны. Тогда в некоторой точке наблюдения  $K$  результирующая волна складывается из двух волн:

$$A_0 \cdot e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \frac{A_0 b}{|\vec{r}|} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$$

где  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$  - это волновые векторы падающей и рассеянной волн, их величины определяются как  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  - длина волны, множители перед экспонентой  $A_0$  и  $A_0 b/|\vec{r}|$ .

амплитуды падающей и рассеянной волн соответственно,  $\vec{r}$  - это вектор с началом в точке  $O$  и концом в  $K$ , величина  $b$  задается видом падающего излучения и природой центра, на котором происходит рассеяние (значение  $b$  растет с увеличением взаимодействия падающей волны и центра).

Для нейтронного рассеяния длина волны де Бройля  $\lambda$  имеет вид:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

$h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса нейтрона,  $v$  – скорость нейтрона. При выходе из реактора нейтроны пропускаются через замедлитель, обеспечивающий определенную температуру  $T$ , в результате чего они приобретают скорость, средний квадрат  $\langle v^2 \rangle$  которой определяется выражением:

$$m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T,$$

$k_B$  - постоянная Больцмана. Тогда средняя величина длины волны легко выражается через температуру, откуда вытекает, что для длин волн в пределах от 1 до 10 ангстрем, температура в замедлителе должна лежать в пределах от 660 К до 6,6 К соответственно.

Упругое нейтронное рассеяние может носить потенциальный характер, определяемый взаимодействием нейтронного потока с потенциалом на поверхности ядра, или иметь отношение к резонансному поглощению, обладающему промежуточной стадией, в которой образовывается составное ядро. Если в системе присутствует один резонансный уровень, то длина рассеяния нейтронов устанавливается формулой Брейта и Вигнера

$$b = b_0 + \frac{1}{2} \frac{d_n}{(E - E_r) - (i/2)(d_n + d_a)},$$

где  $b_0$  - соответствует потенциальному рассеянию,  $E$  - энергия падающего нейтрона,  $E_r$  - энергия, которую необходимо иметь нейтрону для получения резонанса в составном ядре,  $d_n$  и  $d_a$  - ширина резонансного уровня для испускания нейтрона с той же энергией и для его поглощения.

При прохождении падающей нейтронной волны через систему рассеяния интенсивность постепенно уменьшается. Это понижение объясняется двумя причинами: первая - это само рассеяние, в ходе которого меняется направление распространения нейтрона, вторая – это собственно поглощение, отвечающее за «исчезновение» частицы, в результате ионизации

атома из-за внутреннего фотоэффекта. Поглощение является очень важным эффектом для рентгеновского рассеяния, там именно оно определяет целесообразность выбора определенной длины волны для проведения эксперимента, но для нейтронного – это не так, и ослабление интенсивности в первую очередь определяется рассеянием.

Наиболее широко используемым методом расшифровки данных по малоугловому нейтронному рассеянию является метод моделей. Этот метод трактуется, как сравнение интенсивности рассеяния с рассеянием на наборе различных модельных тел, свойства которых определяет априорная информация о системе. Если говорить просто об обычных геометрических телах, то тут оценка формы объекта будет весьма грубой, но если рассматриваются биологические молекулы, то как правило есть изначальная информация о строении, симметриях или наборе химических единиц, полученная благодаря другим способам изучения. Приложение этих данных дает возможность выявления более точных деталей строения (таких как форма). Решение такой задачи оказывается не всегда единственным, но часто возможно подобрать такую модель, которая наиболее точно удовлетворяет как данным эксперимента, так и изначальной информации о частицах.

## 1.2 Рассеяние электромагнитных волн, экстинкция.

При рассмотрении задач о прохождении света через неоднородную среду, её флуктуации определяются случайной диэлектрической проницаемостью, поэтому сразу ведем удобную переменную  $\delta\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) - \varepsilon_0$ , это разница диэлектрических проницаемостей раствора  $\varepsilon(\vec{r})$  и чистого буфера  $\varepsilon_0$ , а так же отметим, что зависимость от времени рассматриваемых величин предполагается  $\propto e^{-i\omega t}$ .

Нас интересует рассеяние света в неоднородной диэлектрической среде. Будем считать, что поведение среды находится в рамках классической механики, то есть молекулы не заряжены, обладают точечным размером, так как место наблюдения изменения полей много больше молекулярных и межмолекулярных масштабов, в дополнение к последнему предположению следует, что поляризуемость постоянна. Рассматриваемые молекулы так же немагнитны. Распространение электромагнитных волн в такой среде описывается системой уравнений Максвелла:

$$\operatorname{div}\vec{E} = 4\pi\rho_{ee}, \quad \operatorname{div}\vec{H} = 0$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ee}.$$

Приведенные выше выражения являются системой точных микроскопических уравнений электродинамики. Здесь  $\vec{E}$  - напряженность электрического поля,  $\vec{H}$  - напряженность магнитного поля,  $\vec{\rho}_{ee}$  - плотность заряда,  $\vec{j}_{ee}$  - плотность тока, всё это величины, относящиеся к микроскопике,  $c$  - скорость света в вакууме, все производные берутся по времени.

В такой неоднородной среде, как белковый раствор, не присутствуют свободные заряды, тогда микроскопическая плотность заряда определяется лишь наличием связанных зарядов

$$\rho_{ee}^- = -\operatorname{div} \vec{P},$$

где  $\vec{P}$  – микроскопический вектор поляризации. Уравнение непрерывности имеет вид:

$$\operatorname{div} \vec{j}_{ee} + \frac{\partial \rho_{ee}^-}{\partial t} = 0.$$

Так же для замкнутости системы уравнений Максвелла, нам необходима еще одна связь, которая выражается в следующем материальном уравнении:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) + 4\pi \vec{P}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, а  $\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int dt \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot e^{i\omega t}$  и  $\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \int dt \vec{P}(\vec{r}, t) \cdot e^{i\omega t}$  - Фурье-преобразование напряженности электрического поля и вектора поляризации соответственно, далее мы не будем писать значок  $\omega$ . Тогда можно выразить вектор плотности тока через поляризацию, а последнюю получить из материального уравнения. Учитывая это и оставляя в уравнении только микроскопический вектор напряженности электрического поля, получаем для плоской монохроматической волны с  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_0 t}$  выражение:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E}(\vec{r}) - \frac{\omega_0^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega_0^2}{c^2} (\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r})$$

Конечное выражение представляет собой волновое уравнения для случайно неоднородной среды. Так же очень удобный вид это уравнение имеет, если ввести  $k_o = \frac{\omega_0}{c} \cdot \sqrt{\varepsilon_0}$ . Его формальное решение находится в виде ряда напряженностей падающей волны, однократно рассеянной, двукратно, и т.д. Для такой задачи были определены функция Грина  $\hat{T}(\vec{r})$ , поляризационный оператор  $\hat{P}(\vec{r})$  и диэлектрическая проницаемость.

Диэлектрическая проницаемость складывается из двух частей: вещественной и мнимой. Последняя задает затухание поля, таким образом, что обратная длина, на которой интенсивность света затухает в  $e$  раз, определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{l} = \frac{k_0}{\varepsilon_0} \text{Im } \varepsilon_{\perp},$$

где  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость растворителя,  $k_0$  - волновое число однородной изотропной среды (так же самого растворителя),  $k_0 = \frac{\omega_0 \sqrt{\varepsilon_0}}{c}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  - поперечная к волновому вектору составляющая диэлектрической проницаемости.

Учитывая связь диэлектрической проницаемости и поляризационного оператора  $\hat{\varepsilon}(\vec{q}) = \varepsilon_0 \hat{I} + 4\pi \hat{P}(\vec{q})$ , а так же вид поляризационного оператора

$$\begin{aligned} \hat{P}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= \hat{P}_1(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \hat{P}_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \hat{P}_3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \dots = \frac{\hat{I}}{4\pi} \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \\ &+ \frac{1}{(4\pi)^2} \hat{T}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \frac{1}{(4\pi)^3} \int \hat{T}(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \hat{T}(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) G^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 + \dots \end{aligned}$$

интересующая нас длина экстинкции (затухания) имеет вид:

$$\frac{1}{l} = \frac{4\pi k_0}{\varepsilon_0} \text{Im } \hat{P}_{\perp} = \frac{4\pi k_0}{\varepsilon_0} (\text{Im } \hat{P}_{2\perp} + \text{Im } \hat{P}_{3\perp} + \dots)$$

Пренебрегая собственным поглощением света, первое слагаемое обнуляется из-за отсутствия мнимой части, и тогда поглощение задается оставшимися слагаемыми. В борновском приближении остается только второй член ряда. В этом приближении получается связать обратную длину рассеяния с интегралом по всем углам рассеяния от парной корреляционной функции, определяющей сечение однократного рассеяния:



$$\frac{1}{l} = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0^2} \int d\Omega G^{(2)}(\vec{q}).$$

Это выражение для скалярного поля, для электромагнитного - необходимо добавить релеевский множитель  $(1 + \cos^2 \theta) / 2$  [12].

### 1.3 Показатель преломления неоднородной среды.

Для учета корреляционного вклада в диэлектрическую проницаемость нам необходимо более детально остановиться на вычислении поляризационного оператора, который представляет собой ряд по неоднородностям диэлектрической проницаемости

$$\begin{aligned} \hat{P}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= \hat{P}_1(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \hat{P}_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \hat{P}_3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \dots = \frac{\hat{I}}{4\pi} \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \\ &+ \frac{1}{(4\pi)^2} \hat{T}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \frac{1}{(4\pi)^3} \int \hat{T}(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \hat{T}(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) G^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 + \dots \end{aligned}$$

Функции  $G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  и  $G^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  описывают бинарные и тройные корреляции флуктуаций диэлектрической проницаемости и определяются как

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \rangle - \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \rangle \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \rangle, \\ G^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \delta\varepsilon(\vec{r}_3) \rangle - \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \rangle \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \rangle \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_3) \rangle - \\ &\langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \rangle G^{(2)}(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) - \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \rangle G^{(2)}(\vec{r}_3 - \vec{r}_1) - \langle \delta\varepsilon(\vec{r}_3) \rangle G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \end{aligned}$$

При нахождении напряженности электрического поля в случайной неоднородной среде в виде ряда в первую очередь требовалось вычислить функцию Грина такой среды:

$$\hat{T}(\vec{r} - \vec{r}_1) = \hat{T}_0(\vec{r} - \vec{r}_1) + \hat{T}_0 * \hat{P} * \hat{T}(\vec{r} - \vec{r}_1),$$

где  $\hat{T}_0$  функция Грина однородной среды (буфера), \* - обозначает свертку. Это выражение в Фурье-представлении принимает вид:

$$\hat{T}(\vec{Q}) = \hat{T}_0(\vec{Q}) + \hat{T}_0(\vec{Q}) \hat{P}(\vec{Q}) \hat{T}(\vec{Q}),$$

откуда получаем

$$\hat{T}^{-1}(\vec{Q}) = \hat{T}_0^{-1}(\vec{Q}) - \hat{P}(\vec{Q}),$$

где последнее представляет собой в явном виде Уравнение Дайсона, здесь

$$\hat{T}_0(\bar{Q}) = \frac{4\pi(\hat{I} \cdot k_0^2 - \bar{Q} \otimes \bar{Q})}{(Q^2 - k_0^2)}.$$

В нашем распоряжении лишь два тензора второго ранга. Это единичный тензор  $\hat{I}$  и конструкция  $Q_\alpha \cdot Q_\beta$ . Параметризуем оператор поляризации следующим образом:

$$\hat{P}(\bar{Q}) = \varepsilon_0 P_0(Q) \hat{I} + \varepsilon_0 P_1(Q) \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2},$$

где  $P_0(Q)$  и  $P_1(Q)$  искомые функции параметризации. Теперь уравнение Дайсона можно переписать как

$$\begin{aligned} \hat{T}^{-1}(\bar{Q}) &= \frac{4\pi(\hat{I} \cdot k_0^2 - \bar{Q} \otimes \bar{Q})}{(Q^2 - k_0^2)} - \varepsilon_0 (P_0(Q) \hat{I} + P_1(Q) \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}) = \\ &= (\hat{I}(Q^2 - k_0^2 - 4\pi k_0^2 P_0(Q)) - \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2} (Q^2 + 4\pi k_0^2 P_1(Q))) \cdot \frac{\varepsilon_0}{4\pi k_0^2}. \end{aligned}$$

Чтобы найти сам тензор  $\hat{T}(\bar{Q})$  можно аккуратно обернуть это выражение, а можно параметризовать и его, понятно, что он тоже будет состояться из  $\hat{I}$  и  $\frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}$ :

$$\hat{T}(\bar{Q}) = A(Q) \hat{I} + B(Q) \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2},$$

где  $A(Q)$  и  $B(Q)$  будут иметь вид:

$$A(Q) = \frac{4\pi k_0^2}{\varepsilon_0 (Q^2 - k_0^2 - 4\pi k_0^2 P_0(Q))}, B(Q) = -\frac{A(Q)}{k_0^2} \cdot \frac{(Q^2 + 4\pi k_0^2 P_1(Q))}{(1 + 4\pi P_0(Q) + 4\pi P_1(Q))}.$$

Можно сопоставить выражение, полученное для функции Грина с аналогичным выражением для диэлектрика с постоянной величиной  $\varepsilon$ :

$$\hat{T}_d(\bar{Q}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \cdot \hat{I} + \frac{4\pi Q^2}{\varepsilon(Q^2 - \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \varepsilon)} \cdot \left(\hat{I} - \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}\right)$$

Наша же функция Грина в таком представлении будет иметь вид:

$$\hat{T}(\vec{Q}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q)+4\pi P_1(Q))} \cdot \hat{I} + \frac{4\pi(Q^2+4\pi k_0^2 P_1(Q))}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q)+4\pi P_1(Q))} \cdot \frac{1}{(Q^2-k_0^2-4\pi k_0^2 P_0(Q))} \cdot \left(\hat{I} - \frac{\vec{Q} \otimes \vec{Q}}{Q^2}\right).$$

После сопоставления явно видно, что функции Грина будут иметь одинаковую форму, если  $P_0(Q)$  и  $P_1(Q)$  являются таковыми, что  $P_1(Q) = 0$  и  $\varepsilon = \varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q))$ . Будем это иметь в виду при дальнейших рассуждениях о диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость раствора:

$$\hat{\varepsilon}(\vec{q}) = \varepsilon_0 \hat{I} + 4\pi \hat{P}(\vec{q})$$

В борновском приближении, как ранее упоминалось, оператор поляризации определяется своими первыми двумя членами:

$$\hat{P}(\vec{Q}) = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi} C \cdot \hat{I} + \frac{1}{(4\pi)^2} G^{(2)} * \hat{T}(\vec{Q}),$$

Таким образом, учитывая предыдущие вычисления, получаем замкнутую систему для параметрических функций  $P_0(Q)$  и  $P_1(Q)$  (здесь удобно воспользоваться последним представлением для функции Грина):

$$\varepsilon_0 P_0(Q) \hat{I} + \varepsilon_0 P_1(Q) \frac{\vec{Q} \otimes \vec{Q}}{Q^2} = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi} C \cdot \hat{I} + \frac{1}{(4\pi)^2} \int \frac{d\vec{Q}_1}{(2\pi)^3} \cdot G^{(2)}(\vec{Q} - \vec{Q}_1) \cdot \left( -\frac{4\pi}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q)+4\pi P_1(Q))} \cdot \hat{I} + \frac{4\pi(Q^2+4\pi k_0^2 P_1(Q))}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q)+4\pi P_1(Q))} \cdot \frac{1}{(Q^2-k_0^2-4\pi k_0^2 P_0(Q))} \cdot \left(\hat{I} - \frac{\vec{Q} \otimes \vec{Q}}{Q^2}\right) \right)$$

Для нахождения параметрических функций поляризационного оператора удобно из этого интегрального уравнения получить систему двух уравнений. Одно получается путем вычисления следа от левой и правой частей, а второе – путем свертки с тензором  $\frac{\vec{Q} \otimes \vec{Q}}{Q^2}$ .

Таким образом, мы получаем:

$$3\varepsilon_0 P_0(Q) + \varepsilon_0 P_1(Q) = \frac{3\delta\varepsilon}{4\pi} C + \frac{1}{(4\pi)} \int \frac{d\vec{Q}_1}{(2\pi)^3} \cdot G^{(2)}(\vec{Q} - \vec{Q}_1) \cdot \left( -\frac{3}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q_1)+4\pi P_1(Q_1))} + \frac{Q_1^2+4\pi k_0^2 P_1(Q_1)}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q_1)+4\pi P_1(Q_1))} \cdot \frac{2}{(Q_1^2-k_0^2-4\pi k_0^2 P_0(Q_1))} \right),$$

$$\varepsilon_0 P_0(Q) + \varepsilon_0 P_1(Q) = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi} C + \frac{1}{(4\pi)} \int \frac{d\bar{Q}_1}{(2\pi)^3} \cdot G^{(2)}(\bar{Q} - \bar{Q}_1) \cdot \left( -\frac{1}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q_1)+4\pi P_1(Q_1))} + \frac{Q_1^2 + 4\pi k_0^2 P_1(Q)}{\varepsilon_0(1+4\pi P_0(Q_1)+4\pi P_1(Q_1))} \cdot \frac{1}{(Q_1^2 - k_0^2 - 4\pi k_0^2 P_0(Q_1))} \cdot \left( 1 - \frac{(\bar{Q}_1 \cdot \bar{Q})^2}{Q_1^2 Q^2} \right) \right)$$

Данную систему будем решать методом итераций, где в первой итерации полагаем, что  $P_0(Q_1) = 0$  и  $P_1(Q_1) = 0$  в правой части. Применяя формулы Сохоцкого, и переходя к сферическим координатам под интегралом для параметрических функций имеем:

$$P_0(Q) = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi\varepsilon_0} C + \frac{1}{32\pi^3\varepsilon_0^2} \int_{-1}^1 dt \int_0^\infty dQ_1 Q_1^2 \cdot \frac{G^{(2)}(|\bar{Q} - \bar{Q}_1|)(2k_0^2 - Q_1^2(1-t^2))}{2k_0} \cdot \left( v.p. \left( \frac{1}{Q_1 - k_0} \right) - v.p. \left( \frac{1}{Q_1 + k_0} \right) + i\pi\delta(Q_1 - k_0) \right)$$

$$P_1(Q) = \frac{1}{32\pi^3\varepsilon_0^2} \int_{-1}^1 dt \int_0^\infty dQ_1 Q_1^2 \cdot \frac{G^{(2)}(|\bar{Q} - \bar{Q}_1|)Q_1^2(1-3t^2)}{2k_0} \cdot \left( v.p. \left( \frac{1}{Q_1 - k_0} \right) - v.p. \left( \frac{1}{Q_1 + k_0} \right) + i\pi\delta(Q_1 - k_0) \right)$$

Тогда в первом приближении для диэлектрической проницаемости получаем:

$$\begin{aligned} \hat{\varepsilon} &= \varepsilon_0 \hat{I} + 4\pi\varepsilon_0 \hat{P} = \varepsilon_0 (\hat{I} + 4\pi P_0(Q) \hat{I} + 4\pi P_1(Q) \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}) = \\ &= \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2} \cdot \varepsilon_0 (1 + 4\pi P_0(Q) + 4\pi P_1(Q)) + \left( \hat{I} - \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2} \right) \cdot \varepsilon_0 (1 + 4\pi P_0(Q)) \end{aligned}$$

где множители при  $\frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}$  и  $\hat{I} - \frac{\bar{Q} \otimes \bar{Q}}{Q^2}$  - продольная и поперечная составляющая диэлектрической проницаемости. При исследовании вопроса о рассеянии для нашей системы необходима последняя:

$$\varepsilon_\perp = \varepsilon_0 (1 + 4\pi P_0(Q)).$$

## Глава 2. Рассеяние на системах твердых сфер.

Введены основные понятия и получены уравнения для рассеяния на системе твердых сфер в приближении Перкуса-Йевики, а так же введена функция распределения по размерам.

### 2.1 Структурный фактор и прямая корреляционная функция в приближении Перкуса-Йевики.

Изначальный метод, предложенный Перкусом и Йевики, представлял собой переписывание Гамильтониана системы:

$$H = \sum_i p_i^2 / 2m + 1/2 \sum_i \sum_{j \neq i} \phi(\vec{x}_i - \vec{x}_j),$$

$\vec{p}_i$  и  $\vec{x}_i$  - импульс и координата  $i$ -ой частицы ( $i=1, \dots, N$ ),  $\phi$ -парный потенциал взаимодействия, так чтобы второе слагаемое выражалось лишь через функции одной частицы. Считалось, что в среде распространяются флуктуации плотности, и сам гамильтониан определяется через Фурье-компоненты этих флуктуаций. Само приближение выражалось в выборе этих компонент в системе с конечным числом степеней свободы. Приближение Перкуса-Йевики находит совершенно неожиданное развитие, его уравнения решаются аналитически для системы твердых сфер, что нас и интересует [13].

Рассмотриваем все ту же суспензию из монодисперсных сферических частиц (частиц одного размера). Объемная концентрация частиц  $C$  определена как  $C = \rho \frac{4\pi R^3}{3}$ , где  $\rho$  - плотность числа частиц,  $R$  - радиус частицы,  $\rho = N/V$ ,  $N$  - число частиц, а  $V$  - объем всей системы. Фурье-образ структурного фактора такой системы имеет вид [14]:

$$S(Q) = 1 + \rho h(Q) \text{ или } S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty dr \cdot r \sin(Qr) h(r).$$

$h(Q)$  - это полная корреляционная функция в Фурье-представлении. Определим для начала полную, прямую и непрямую корреляции. Под полной корреляцией понимаем связь частиц, состоящую, как из непосредственной корреляции двух частиц между собой, так и их взаимодействие с помощью третьей частицы. То есть полная корреляция – это

сумма прямой и не прямой, в последней требуется усреднение по всевозможным положениям третьей частицы, которая в свою очередь напрямую коррелирует с первой частицей. Это наглядно показано в интегральном уравнении Орнштейна-Цернике:

$$h(12) = c(12) + \rho \int d3 \cdot c(13)h(23),$$

$c(12)$  - прямая парная корреляционная функция первой частицы со второй, функция  $h(r)$  связана с радиальной двухчастичной функцией распределения  $g_{(2)}(r)$  выражением  $h(r) = g_{(2)}(r) - 1$ . Обратим внимание, что полная корреляция неявно зависит и от трехчастичной корреляции, это становится очевидно, если в уравнении Орнштейна - Цернике  $h(12)$  разложить в ряд по прямым корреляционным функциям, тогда не прямая корреляционная функция выражается в виде ряда по всем возможным цепочкам прямых корреляций.

В Фурье-представлении из уравнения Орнштейна-Цернике полная корреляционная функция легко выражается благодаря тому, что свертка функций заменяется на произведение:

$$h(Q) = c(Q) + \rho c(Q)h(Q),$$

тогда для нахождения структурного фактора необходимо найти Фурье-образ прямой корреляционной функции. Последняя ищется из всё того же уравнения Орнштейна-Цернике.

Преобразуем радиальную двухчастичную корреляционную функцию, записанную в больцмановском виде следующим образом:

$$g_{(2)}(12) = e^{-\beta\psi(12)} = \tau(12) \cdot e^{-\beta\phi(12)},$$

где  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\psi(12)$  - потенциал средней силы, состоящий из суммы  $\phi(12)$  - «прямого» парного потенциала взаимодействия и  $\phi_{eff}(12)$  - неизвестной эффективной добавки, связанной с присутствием и не прямых взаимодействий,  $\tau(12) = e^{-\beta\phi_{eff}(12)}$ , тогда в приближении Перкуса-Йевики получаем:

$$c_{PY}(12) = \tau(12) \left( e^{-\beta\phi(12)} - 1 \right).$$

Подставляя это в уравнение ОЦ имеем:

$$h(12) - c_{PY}(12) = \tau(12) - 1 = \rho \int d^3 \tau(13) (e^{-\beta\phi(13)} - 1) \cdot (\tau(23) \cdot e^{-\beta\phi(23)} - 1).$$

Это уравнение на функцию  $\tau$ . Оно становится проще, при учете вида потенциала твердых сфер:

$$\phi(r) = 0, \text{ при } r \geq 2R \text{ и } \phi(r) = +\infty, \text{ при } r < 2R, \text{ тогда}$$

$$\tau(r) - 1 = -\rho \int_{\substack{r_1 < 2R \\ |r-r_1| > 2R}} d^3 r_1 \cdot \tau(r_1) \tau(|\vec{r}-\vec{r}_1|) + \int_{r_1 < 2R} d^3 r_1 \cdot \tau(r_1).$$

Решение дает прямую корреляционную и двухчастичную радиальную функции. Дальнейшее исследование этого уравнения дало результат в виде ряда по степеням  $r$ :

$$\tau(r) = \alpha + \beta \left( \frac{r}{2R} \right) + \gamma \left( \frac{r}{2R} \right)^2 + \delta \left( \frac{r}{2R} \right)^3, \text{ при } r < 2R \text{ и } \tau(r) = 0, \text{ при } r > 2R.$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  - некоторые функции, зависящие от объемной концентрации, которые определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} (1-C)^4 \alpha &= (1+2C)^2, \\ (1-C)^4 \beta &= -6C \left( 1 + \frac{C}{2} \right)^2, \\ \gamma &= 0, \\ (1-C)^4 \delta &= \frac{C}{2} (1+2C)^2. \end{aligned} \quad [15-17]$$

Из этого получаем и саму функцию  $c_{PY}(r)$ , так как для системы твердых сфер она удовлетворяет соотношению  $c_{PY}(r) = -\tau(r)$ . Её Фурье образ имеет вид:

$$\begin{aligned} c(Q) &= \frac{4\pi}{Q^2} \cdot \left[ (\alpha + \beta + \delta) \left( \cos 2QR - \frac{\sin 2QR}{2QR} \right) - \beta \left( \frac{\sin 2QR}{2QR} + \frac{\cos 2QR - 1}{2Q^2 R^2} \right) - \right. \\ &\left. - \delta \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{\sin 2QR}{QR} + 3 \cdot \frac{\cos 2QR}{Q^2 R^2} - 3 \cdot \frac{\sin 2QR}{Q^3 R^3} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\cos 2QR - 1}{Q^4 R^4} \right) \right]. \end{aligned}$$

## 2.2 Интенсивность рассеяния системой сферических частиц одного размера.

Найдем интенсивность рассеяния в борновском приближении. Пусть размер системы  $L$ , на которой происходит рассеяние намного меньше длины экстинкции (это необходимо, чтобы свет не успел затухнуть). Расстояние  $r$  от местоположения рассеивающего объема до точки наблюдения много больше размера  $L$  и длины волны падающего света  $\lambda$ ,  $\lambda = 2\pi/k_0$ . Зависимость напряженности электрического поля от времени так же полагается

$\propto e^{-i\omega t}$ . Рассмотрим плоскую падающую волну с напряженностью  $\overline{E}^{(0)}(\vec{r}) = \overline{E}_0 \cdot e^{i\vec{k}_{nao} \cdot \vec{r}}$ , где  $\overline{E}_0$  - амплитуда напряженности, направленная по вектору поляризации,  $\vec{k}_{nao}$  - волновой вектор падающей волны, по модулю равный  $k_0$ . Уравнение на напряженность электрического поля, получаемое из системы уравнений Максвелла, с преобразованием *rotrot* по правилу  $[\vec{a} \times [\vec{b} \times \vec{c}]] = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$  получалось следующего вида:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_n} - \delta_{in} \Delta \right) E_n - k_0^2 \left( 1 - \frac{\delta \varepsilon(\vec{r})}{\varepsilon_0} \right) E_i = 0,$$

где значки  $i$  и  $n$  нумеруют  $x, y, z$ , по повторяющимся значкам идет свертка,  $k_0 = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\varepsilon_0}$ .

В первом приближении решением этого уравнения является

$$\overline{E}(\vec{r}) = \overline{E}^{(0)}(\vec{r}) + \frac{k_0^2}{\varepsilon_0} \int d\vec{r}_1 \cdot \hat{T}_o(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta \varepsilon(\vec{r}_1) \overline{E}^{(0)}(\vec{r}_1),$$

$\hat{T}_o(\vec{r} - \vec{r}_1)$  - функция Грина однородной изотропной среды:

$$\hat{T}_{al}(r) = \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} \left( \delta_{il} \left( 1 + \frac{i}{k_0 r} - \frac{i}{(k_0 r)^2} \right) - \frac{r_i r_l}{r^2} \left( 1 + \frac{3i}{k_0 r} - \frac{3}{(k_0 r)^2} \right) \right) \cong \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} \left( \delta_{il} - \frac{r_i r_l}{r^2} \right).$$

Последнее написано с учетом  $r/\lambda \gg 1$ , тогда для напряженности имеем

$$\overline{E}(\vec{r}) = \overline{E}^{(0)}(\vec{r}) + \frac{k_0^2 \overline{E}_0}{4\pi \varepsilon_0} \int d\vec{r}_1 \cdot \frac{e^{ik_0 |\vec{r} - \vec{r}_1|}}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \delta \varepsilon(\vec{r}_1) \cdot e^{i\vec{k}_{nao} \cdot \vec{r}_1} \cdot \left( \hat{I} - \frac{\vec{r} \otimes \vec{r}}{r^2} \right).$$

В свою очередь интенсивность рассеяния выражается через напряженность:



$$I \propto \left\langle \left| \bar{E}(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| E_i(\vec{r}) E_i^*(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle = \left| \bar{E}^{(0)}(\vec{r}) \right|^2 + \frac{k_0^4}{\varepsilon_0^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot T_{oin}(\vec{r} - \vec{r}_1) T_{oim}^*(\vec{r} - \vec{r}_2) \left\langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \right\rangle E_n^{(0)}(\vec{r}_1) E_m^{(0)}(\vec{r}_1)$$

Первое слагаемое представляет собой интенсивность падающего излучения  $I_o$ , второе же слагаемое – это интенсивность рассеянного излучения. Значок \* - обозначает комплексное сопряжение.  $\left\langle \delta\varepsilon(\vec{r}_1) \delta\varepsilon(\vec{r}_2) \right\rangle$  - коррелятор диэлектрической проницаемости.

Далее для интенсивности рассеяния из-за  $r \gg r_1$ , полагаем, что  $\left| \vec{r} - \vec{r}_1 \right| \cong r$ , для множителей, стоящих вне показателя экспоненты, а для показателей из-за присутствия мнимой единицы используем более аккуратное приближение  $\left| \vec{r} - \vec{r}_1 \right| \cong r - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_1}{r^2}$ , аналогичное верно и для  $\vec{r}_2$ , вводим вектор  $\bar{Q} = \vec{k}_{расч} \bar{k}$ , а так же учитывая удобную замену переменных под интегралом  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}'$ ,  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2 / 2 = \bar{R}'$ , имеем для интенсивности рассеяния

$$I_{расч} = \left( \frac{k_0^2 \sin \theta'}{4\pi\varepsilon_0 r} \right)^2 I_o V G^{(2)}(\bar{Q}),$$

$\sin \theta'$  - синус угла между направлением рассеянной волны и поляризацией падающей,  $r$  - расстояние от системы до точки наблюдения,  $V$  - объем рассеивающей системы,  $G^{(2)}(\bar{Q})$  - корреляционная функция флуктуаций диэлектрической проницаемости для системы твердых сфер. Для суспензии, состоящей из  $N$  твердых шаров с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_p = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon$ , очень удобно написать диэлектрическую проницаемость всей системы в виде

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon \sum_{i=1}^N \theta\left(R - \left| \vec{r} - \bar{R}_i \right| \right),$$

$\bar{R}_i$  - радиус вектор центра  $i$ -го шара,  $\theta$  - тета-функция, равная единице, если мы попадаем в шарик, и нулю, если находимся вне его. Дальнейшее преобразование  $\theta$ - функции, учет, того, что локальная плотность частиц представляет собой  $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \bar{R}_i)$ , и

усреднение  $\delta\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) - \varepsilon_0$ , приводит к выражению для корреляционной функции флуктуаций диэлектрической проницаемости

$$G^{(2)}(Q) = \delta\varepsilon^2 \int d\vec{r}' d\vec{r}_1' \cdot \theta(R - |\vec{r} - \vec{r}'|) \theta(R - |\vec{r} - \vec{r}_1'|) D(\vec{r}', \vec{r}_1'),$$

$D(\vec{r}', \vec{r}_1')$  - парная функция корреляции локальных плотностей чисел частиц

$$D(\vec{r}', \vec{r}_1') = \left\langle \sum_{i,j} \delta(\vec{r}' - \vec{R}_i) \delta(\vec{r}_1' - \vec{R}_j) \right\rangle - \langle \delta(\vec{r}' - \vec{R}_i) \rangle \langle \delta(\vec{r}_1' - \vec{R}_j) \rangle,$$

Фурье-образ которой с небольшими преобразованиями [19] и выдает структурный фактор.

Тогда Фурье-образ  $G^{(2)}(Q)$ , с учетом равенства

$$\theta(Q) = \int d\vec{r} \cdot e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \theta(R - r) = \frac{4\pi R}{q^2} \cdot \left( \cos(QR) - \frac{1}{QR} \cdot \sin(QR) \right), \text{ получаем}$$

$$G^{(2)}(Q) = \left[ (\delta\varepsilon)^2 \frac{12\pi C}{Q^4 R} \left( \frac{QR \cdot \cos(QR) - \sin(QR)}{QR} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{1}{1 - \rho c(Q)} \right].$$

Первый множитель представляет собой форм-фактор, а второй является структурным фактором.

### 2.3 Функция распределения Шульца.

Ранее мы предполагали, что рассматриваемая система состоит из взвеси шарообразных частиц одинакового размера. Но что делать, если всё же надо учесть распределение частиц по размерам, которое присутствует в реальных растворах? Можно ожидать, что в системах с маленькой полидисперсностью (менее 20%) не будет сильного влияния от этого эффекта на форм и структурный факторы, но для большого разброса по размерам необходим учет вида функции распределения.

Для описания полидисперсности раствора введем функцию распределения Шульца, которую чаще всего используют для коллоидных растворов [18]:

$$f_{sh} = \left( \frac{z+1}{R\Gamma} \right)^{z+1} \cdot \frac{R^z}{(z+1)} \cdot \exp\left( -\frac{z+1}{R} \cdot R \right), \quad z > -1.$$

Функция распределения Шульца зависит от двух параметров:  $\bar{R}$  - некоторого размера, как будет видно ниже - среднего размера частиц в системе, и  $z$  - параметра, отвечающего за разброс по размерам (чем меньше  $z$ , тем больше спектр размеров). В соотношении, приведенном выше,  $\Gamma$  - это гамма-функция, определяемая как  $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt \cdot t^{z-1} e^{-t}$ . При

больших значения  $z$ , несложно показать, что функция Шульца переходит в функцию распределения Гаусса вида:

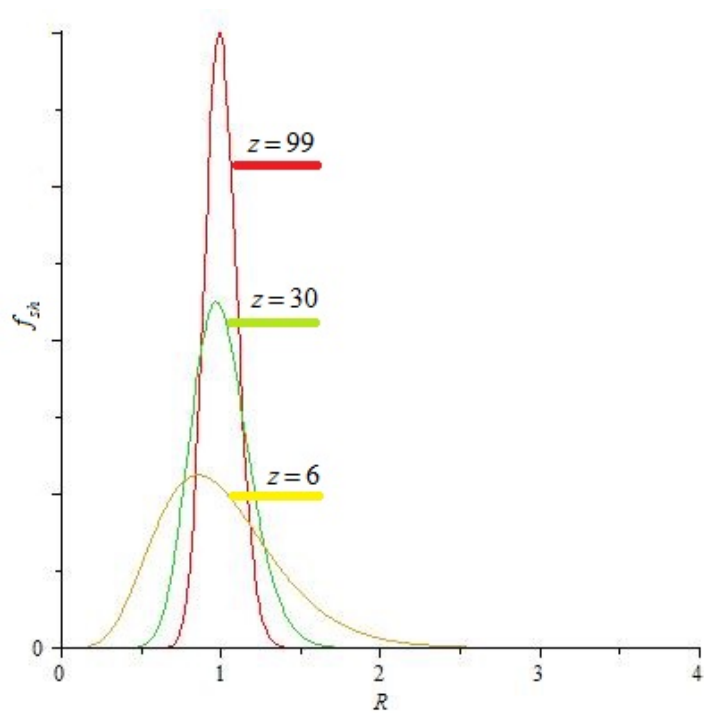
$$f = \frac{\sqrt{z+1}}{\sqrt{2\pi} \cdot \bar{R}} \cdot \exp\left(- (z+1) \cdot \frac{(R - \bar{R})^2}{2\bar{R}^2}\right).$$

Дисперсия частиц по размерам имеет вид:  $D_R = \overline{R^2} - \bar{R}^2 = \frac{\bar{R}^2}{z+1}$ , откуда видно, что

полидисперсность  $\gamma = 1/\sqrt{z+1}$ . Так же эта функция является нормированной на единицу:

$$\int_0^{\infty} dR \cdot \left(\frac{z+1}{\bar{R}}\right)^{z+1} \cdot \frac{R^z}{\Gamma(z+1)} \cdot \exp\left(-\frac{z+1}{\bar{R}} R\right) = \left[-\frac{z+1}{\bar{R}} R = t\right] = \frac{\int_0^{\infty} dt \cdot t^z e^{-t}}{\Gamma(z+1)} = 1,$$

последнее равенство написанной с учетом определения гамма-функции. Аналогичным образом можно найти, что средний размер  $\langle R \rangle$  в системе с функцией распределения Шульца  $\langle R \rangle = \bar{R}$ . При различных значения  $z$  график рассматриваемой функции имеет вид, показанный на рис. 6.



---

Рис. 6

Вид функции распределения Шульца для среднего размера, равного единице, при различных значениях параметра  $z$ .

---

### Глава 3. Анализ и обработка данных.

В этой главе проводится расчет коэффициента экстинкции, интенсивности рассеяния и показателя преломления, а так же их сравнение с экспериментом.

#### 3.1 Расчет коэффициента экстинкции для раствора белков в приближении твердых сфер.

Проводился расчет для белкового раствора. Считалось, что молекулы белков представляют собой твердые сферы одинакового размера, а буфер однородная изотропная среда. Диэлектрическая проницаемость буфера считаем близкой к диэлектрической проницаемости воды. Для определения коэффициента экстинкции использовались, полученные ранее формулы:

$$\sigma = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0^2} \int d\Omega G^{(2)}(\vec{q}),$$

$$G^{(2)}(Q) = \left[ (\delta\varepsilon)^2 \frac{12\pi C}{Q^4 R} \left( \frac{QR \cdot \cos(QR) - \sin(QR)}{QR} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{1}{1 - \rho c(Q)} \right],$$

$$c(Q) = \frac{4\pi}{Q^2} \cdot \left[ (\alpha + \beta + \delta) \left( \cos 2QR - \frac{\sin 2QR}{2QR} \right) - \beta \left( \frac{\sin 2QR}{2QR} + \frac{\cos 2QR - 1}{2Q^2 R^2} \right) - \right. \\ \left. - \delta \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{\sin 2QR}{QR} + 3 \cdot \frac{\cos 2QR}{Q^2 R^2} - 3 \cdot \frac{\sin 2QR}{Q^3 R^3} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\cos 2QR - 1}{Q^4 R^4} \right) \right],$$

$$(1 - C)^4 \alpha = (1 + 2C)^2,$$

$$(1 - C)^4 \beta = -6C \left( 1 + \frac{C}{2} \right)^2,$$

$$\gamma = 0,$$

$$(1 - C)^4 \delta = \frac{C}{2} (1 + 2C)^2,$$

Объемная концентрация считалась известной, из эксперимента по получению обратной длины затухания эта величина равна  $C = 0.25$ . Радиус молекул брался 15 ангстрем. Из научных трудов известно, что лизоцим должен при подходе к точке фазового перехода переходить в состояние «расплавленной глобулы», это учитывалось тем предположением, что молекулы немного увеличиваются, за счет поглощения небольшого

количества буфера. При этом диэлектрическая проницаемость новой молекулы определяется суммой диэлектрических проницаемостей буфера и изначальной молекулы, взятых с учетом объемных долей. Из-за этого эффекта разница диэлектрических проницаемостей уменьшается следующим образом:

$$\delta\varepsilon_{нов} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^3,$$

где  $R_0$  - радиус «начальной» молекулы,  $R$  - радиус молекулы в состоянии расплавленной глобулы, при этом происходит увеличение объемной концентрации раствора. Следует не забывать, что концентрация не может превышать значения 0.74, что соответствует плотной упаковке твердых сфер.

В работе [19] ранее показывалось, что дальнейшее поглощение воды и рост размера молекулы не приводит к хорошим результатам для коэффициента экстинкции, этот параметр не растет, а только падает, как и понятно интуитивно, в этом случае молекула просто растворяется в воде.

При анализе эксперимента и теоретического расчета для  $\sigma$ , стало ясно, что для увеличения обратной длины затухания при подходе к точке фазового перехода из немного увеличенных молекул должны образовываться агрегаты больших радиусов. Будем предполагать, что в этом случае молекулы объединяются в кластеры, сферической формы, объемная концентрация уже не меняется, но происходят изменения плотности числа молекул в зависимости от радиуса комплекса.

Упрощенное выражение для коэффициента экстинкции имеет вид:

$$\sigma(R_{compl}) = \frac{3(\delta\varepsilon_{нов})^2 C}{8\varepsilon_0 R_{compl}} \int_0^1 dx \cdot \frac{\left(\cos 2k_0 R_{compl} x - \frac{\sin 2k_0 R_{compl} x}{2k_0 R_{compl} x}\right)^2}{x^3 (1 - \rho(R_{compl})c(Q|x, R_{compl}))},$$

$R_{compl}$  - размер комплекса.

По этой формуле был проведен расчет обратной длины затухания. Ниже приведены результаты расчета для увеличения радиуса начальной молекулы в 1.1, 1.2 раза. Начальная разница диэлектрических проницаемостей бралась 0.7. Большое увеличение радиуса молекулы в состоянии «расплавленной глобулы» ограничивается предельным значением концентрации. Графики приведены ниже на рис. 7 и рис. 8.

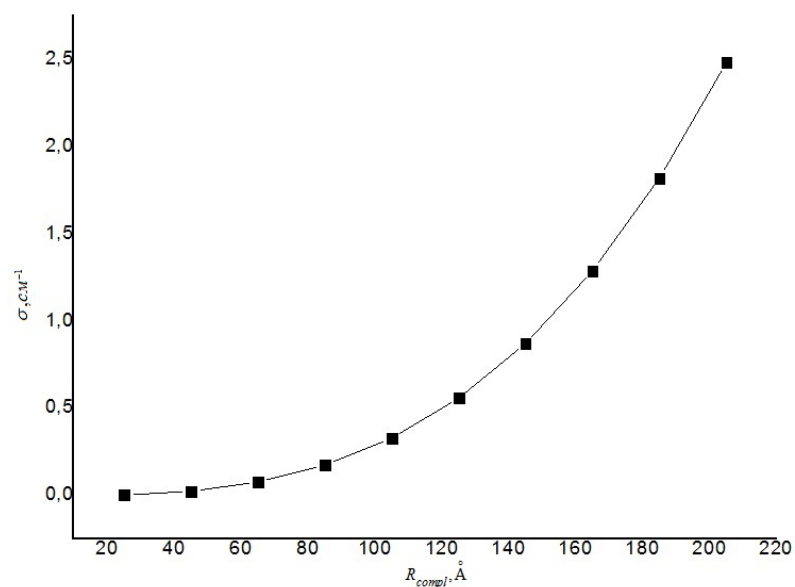


Рис. 7

Значения коэффициента экстинкции при различных значениях размера комплексов, для молекулы, увеличившейся в состоянии «расплавленной глобулы» в 1.1 раза.

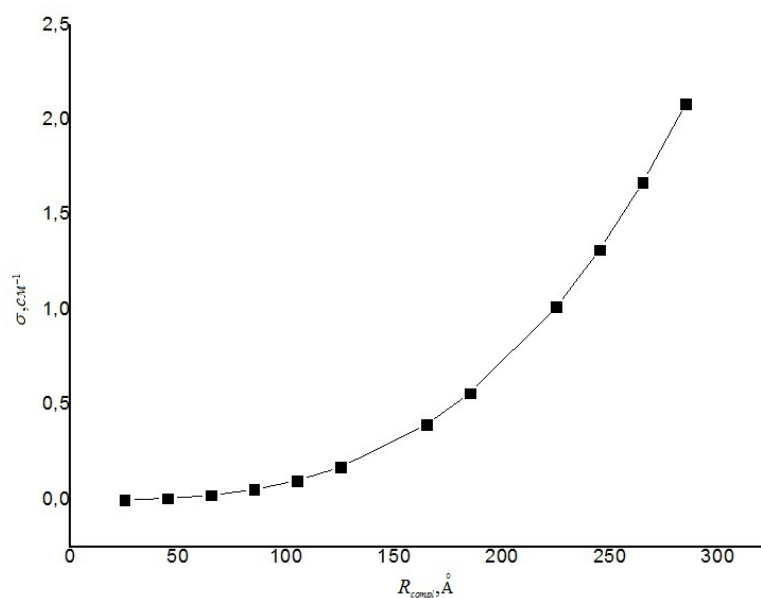


Рис. 8

Значения коэффициента экстинкции при различных значениях размера комплексов, для молекулы, увеличившейся в состоянии «расплавленной глобулы» в 1.2 раза.

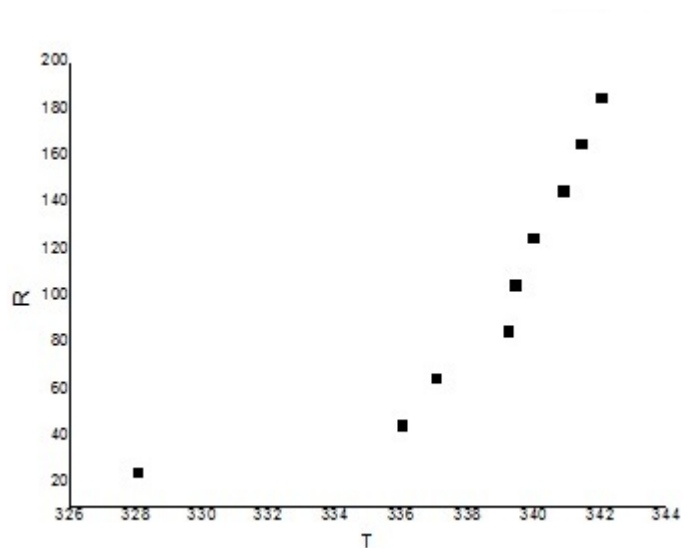


Рис.9

Зависимость размера комплекса от температуры при подходе к точке денатурации для молекул, увеличившихся в состоянии «расплавленной глобулы» в 1.1 раза.

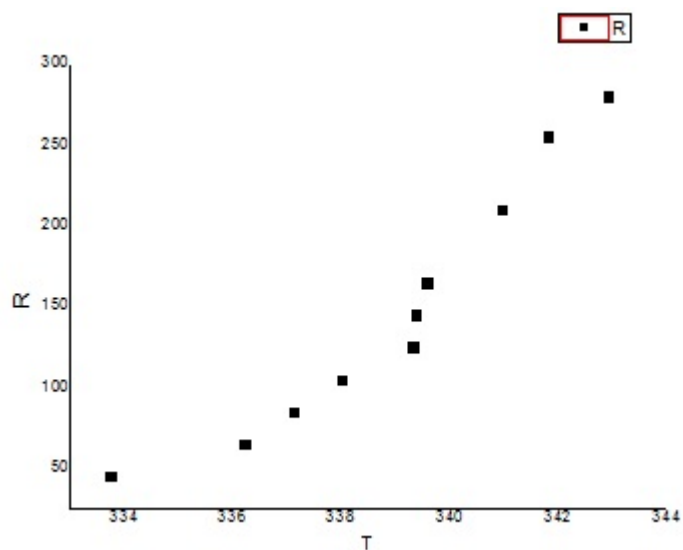


Рис.10

Зависимость размера комплекса от температуры при подходе к точке денатурации для молекул, увеличившихся в состоянии «расплавленной глобулы» в 1.2 раза.



Из них видно, что коэффициент экстинкции достигает значений экспериментальных данных, только если рассеяние происходит на системе шаров достаточно больших размеров, так же, чем больше количество буфера, «поглощенного» молекулой, тем больших размеров комплексы необходимы. Так же при расчетах было видно, что для молекул вдали от фазового превращения длина экстинкции не достигает даже наименьшего экспериментального значения, если предположить, что раствор состоит из не слишком больших комплексов изначальных молекул (размерами порядка 20-25 ангстрем), то это значение вполне возможно.

Имея экспериментальные данные и расчет коэффициента экстинкции для комплексов различных размеров, можно получить зависимость размера комплекса от температуры по мере приближения к точке фазового перехода. Эта зависимость показана на рис. 9 и рис. 10.

### **3.2 Интенсивность рассеяния в приближении твердых сфер.**

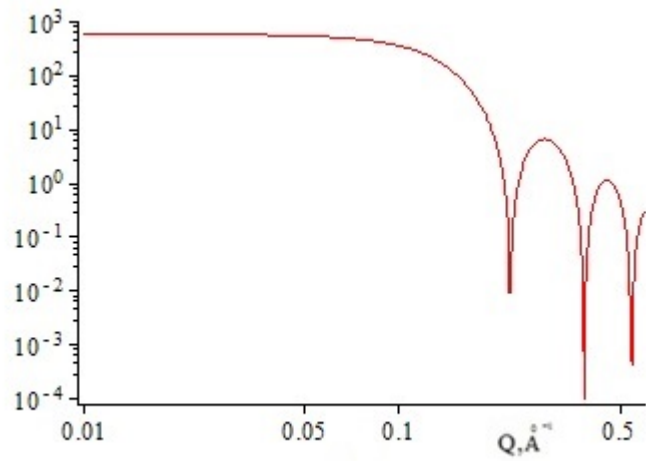
Как ранее показывалось, основная зависимость поведения интенсивности рассеяния от волнового вектора заключается в функции  $G^{(2)}(Q)$ :

$$I_{расc} = \left( \frac{k_0^2 \sin \theta'}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 I_o V G^{(2)}(Q) \cong \left( \frac{k_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 I_o V G^{(2)}(Q),$$

последнее написано с учетом малых углов.

В нашей работе мы собственно и рассматривали саму функцию  $G^{(2)}(Q)$ . Были построены корреляционные функции монодисперсной системы для  $C = 0.25$  и  $C = 0.05$ , и размером молекул  $R = 15$  ангстрем. Общее представление этих функций показано на рис. 11 и рис. 12.

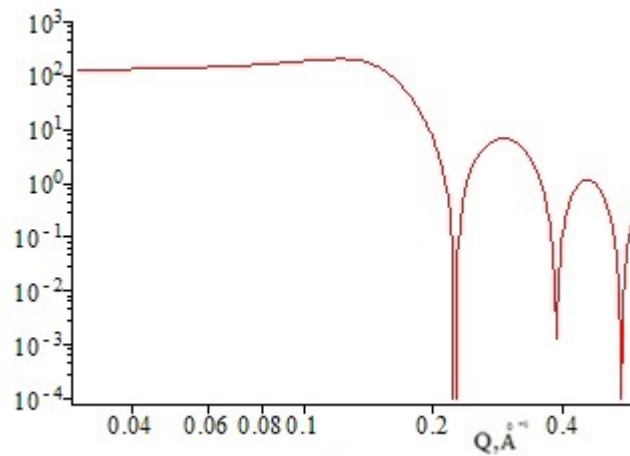
Для монодисперсной системы возникают осцилляции, которые не наблюдаются в эксперименте [7]. Возникает вопрос, возможно ли сгладить эти осцилляции.



---

Рис. 11  
Общий вид корреляционной функции монодисперсной системы твердых сфер для объемной концентрации 0.05.

---



---

Рис. 12  
Общий вид корреляционной функции монодисперсной системы твердых сфер для объемной концентрации 0.25.

---

Исследование и обдумывание этого явного различия с экспериментом привело нас к идее того, что в системе возможно, и скорее всего, есть распределение комплексов по размерам. Тогда встает вопрос аккуратного усреднения форм и структурного фактора корреляционной функции. Функцией распределения бралась функция Шульца.

Форм-фактор описывает влияние структуры частиц системы (в частности их размеров) на взаимодействие с остальными частицами, поэтому её усреднение получается достаточно просто:

$$\int_0^{\infty} dR \cdot \left( \frac{z+1}{R} \right)^{z+1} \cdot \frac{R^z}{\Gamma(z+1)} \cdot \exp\left(-\frac{z+1}{R} R\right) \cdot (\delta\varepsilon)^2 \frac{12\pi C}{Q^4 R} \left( \frac{QR \cdot \cos(QR) - \sin(QR)}{QR} \right)^2.$$

Для структурного же фактора всё обстоит сложнее. При введении полидисперсности сразу должно преобразовываться уравнение Орнштейна-Цернике: прямая корреляционная функция в такой задаче теперь будет зависеть еще и от размеров взаимодействующих частиц, а так же появятся плотности числа частиц  $\rho_i$  с размером  $2R_i$ . Взаимодействие частицы 1 размера  $2R_i$  с частицей 2 размера  $2R_j$  имеет диаметр взаимодействия  $D_{ij} = R_i + R_j$ . Уравнение Орнштейна-Цернике принимает вид[20]:

$$h_{ij}(12) = c_{ij}(12) + \sum_k \rho_k \int d^3 \cdot c_{ik}(13) h_{kj}(23),$$

где для твердых сфер берется приближение  $c_{ij}(r)=0$ , при  $r \geq D_{ij}$ . Вводя функции

$H_{ij}(r) = (\rho_i \rho_j)^{1/2} h_{ij}(r)$ ,  $C_{ij}(r) = (\rho_i \rho_j)^{1/2} c_{ij}(r)$  и делая трехмерное Фурье-преобразование

$$H_{ij}(Q) = \frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} dr \cdot \sin(Qr) r H_{ij}(r), \quad C_{ij}(Q) = \frac{4\pi}{Q} \int_0^{D_{ij}} dr \cdot \sin(Qr) r C_{ij}(r),$$

получаем удобную форму уравнения Орнштейна-Цернике:  $H(Q) = C(Q) + H(Q)C(Q)$ . После интегрирования по

частям, следуя Бакстеру, эти функции принимают вид  $H_{ij}(Q) = 4\pi \int_0^{\infty} dr \cdot \cos(Qr) \int_r^{\infty} dr_1 \cdot r_1 H_{ij}(r_1)$

и  $C_{ij}(Q) = 4\pi \int_0^{D_{ij}} dr \cdot \cos(Qr) \int_r^{D_{ij}} dr_1 \cdot r_1 C_{ij}(r_1)$ . В этом случае Стелл решил уравнение

Орнштейна-Цернике и нашел явное решение для функции  $H_{ij}(Q)$ , из-за громоздкости выражений оно не приводится, но подробный вывод можно увидеть в ссылке [20]. Для структурного фактора после усреднения с функцией Шульца можно получить [18]:

$$S_{sh}(Q) = 1 + \gamma(Q)[S(Q) - 1],$$

$$\gamma(Q) = \frac{2a^{z+1}}{(a^2 + 1)^{z+1}} \cdot \frac{\gamma_1(Q)}{\gamma_2(Q)},$$

$$\gamma_1(Q) = \frac{1}{a^{z+1}} - \frac{\cos((z+1) \arctg(2/a))}{(a^2 + 4)^{\frac{z+1}{2}}} + (z+1)(z+2) \left( \frac{1}{a^{z+3}} + \frac{\cos((z+3) \arctg(2/a))}{(a^2 + 4)^{\frac{z+3}{2}}} \right) -$$

$$- 2(z+1) \cdot \frac{\sin((z+2) \arctg(2/a))}{(a^2 + 4)^{\frac{z+2}{2}}},$$

$$\gamma_2(Q) = \sin((z+1) \arctg(1/a)) - \frac{(z+1)}{(a^2 + 1)^{\frac{1}{2}}} \cdot \cos((z+2) \arctg(1/a)),$$

где  $a = \frac{z+1}{RQ}$ .

Зависимость корреляционной функции от волнового вектора в общем виде, рассчитанной по этим формулам, для  $C = 0.25$ ,  $C = 0.05$  и  $R = 15$  ангстрем имеет вид, показанный на рис.13 и рис. 14.

Так же проводился расчет для корреляционной функции для комплексов размером  $R = 200$  ангстрем, что соответствует молекулам, увеличившимся в состоянии «расплавленной глобулы» в 1.1 раза. Графики приведены на рис. 15 и рис. 16.

В дали от точки фазового перехода параметр функции Шульца  $z$ , отвечающий за полидисперсность, брался равным 10, во втором 6. По сравнению с графиками для монодисперсной системы пропадает ярко выраженный пик, спад интенсивности происходит действительно более гладко, амплитуда рассеяния спадает примерно в десять раз, но появляется смещение по оси размеров.

Для расчета коэффициента экстинкции достаточно сложно проделать усреднение из-за и так имеющегося интеграла, но ясно, что наличие уже небольших комплексов, приведет к хорошему согласованию с экспериментом, а получение наличия полидисперсности системы действительно доказывает наличие комплексов в еще не денатурированном растворе. Но остается открытым вопрос смещения картины по оси волнового вектора.

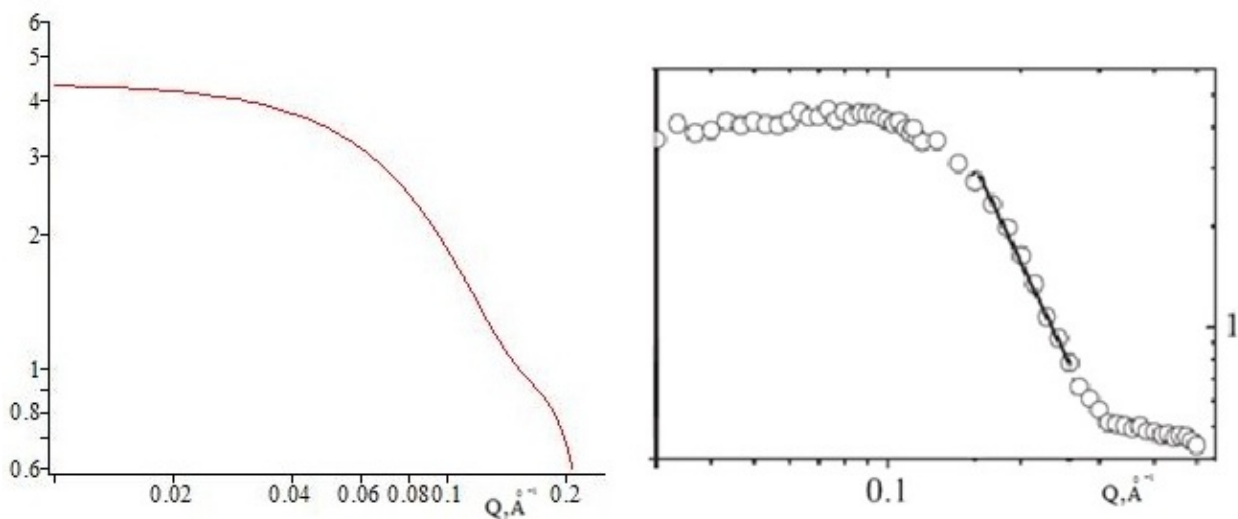


Рис. 13

Слева показан общий вид корреляционной функции от волнового вектора для полидисперсной системы (с полидисперсностью  $\approx 30\%$ ), справа - экспериментально полученный график зависимости интенсивности рассеяния для объемной концентрации 0.25 вдали от точки фазового перехода.

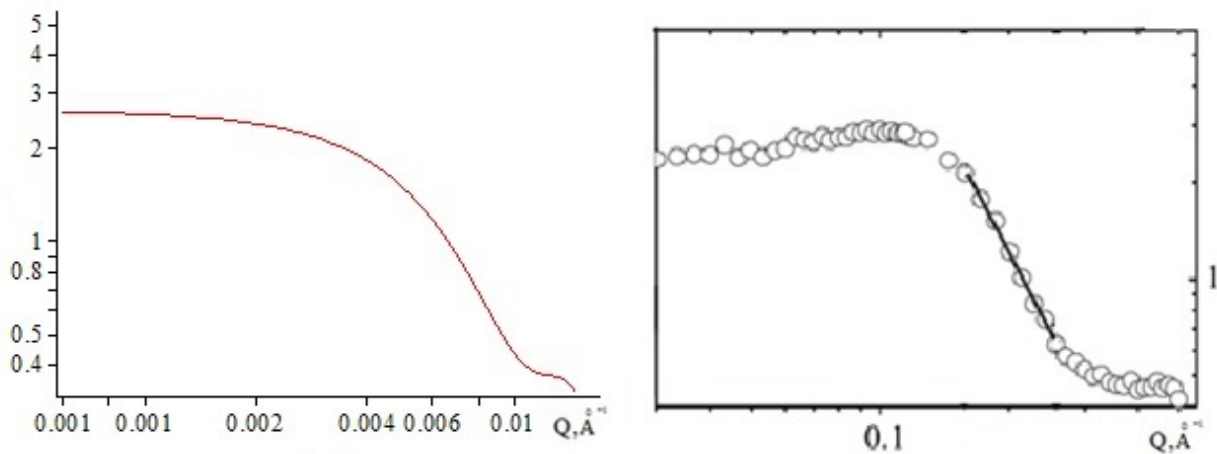


Рис. 14

Слева показан общий вид корреляционной функции от волнового вектора для полидисперсной системы (с полидисперсностью  $\approx 40\%$ ), справа - экспериментально полученный график зависимости интенсивности рассеяния для объемной концентрации 0.25 вблизи точки фазового перехода.

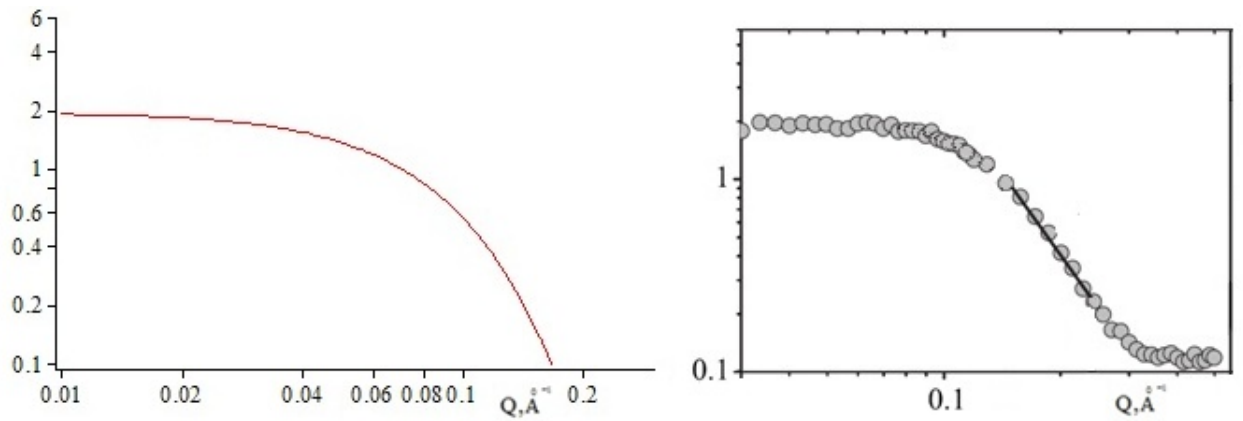


Рис. 15

Слева показан общий вид корреляционной функции от волнового вектора для полидисперсной системы (с полидисперсностью  $\approx 30\%$ ), справа - экспериментально полученный график зависимости интенсивности рассеяния для объемной концентрации 0.05 вдали от точки фазового перехода.

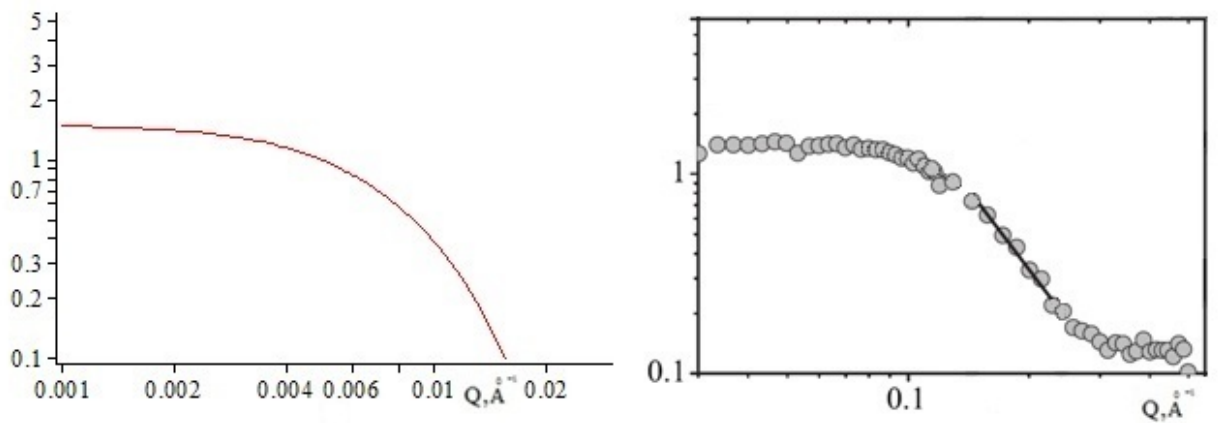


Рис. 16

Слева показан общий вид корреляционной функции от волнового вектора для полидисперсной системы (с полидисперсностью  $\approx 40\%$ ), справа - экспериментально полученный график зависимости интенсивности рассеяния для объемной концентрации 0.05 вблизи точки фазового перехода.

### 3.3 Анализ концентрационной температурной зависимости показателя преломления.

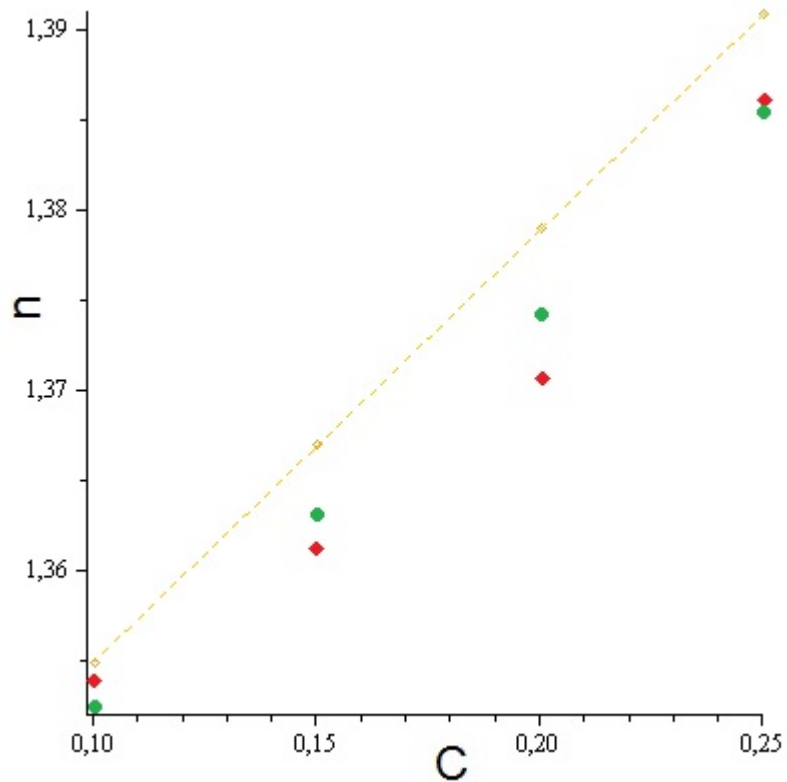
Показатель преломления рассчитывался для длины волны  $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-5}$  см по формулам:

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_0(1 + 4\pi P_0(Q)),$$

$$P_0(Q) = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi\varepsilon_0} C + \frac{1}{32\pi^3\varepsilon_0^2} \int_{-1}^1 dt \int_0^{\infty} dQ_1 Q_1^2 \cdot \frac{G^{(2)}(|\bar{Q} - \bar{Q}_1|)(2k_0^2 - Q_1^2(1-t^2))}{2k_0} \cdot \left( v.p. \left( \frac{1}{Q_1 - k_0} \right) - v.p. \left( \frac{1}{Q_1 + k_0} \right) \right),$$

$G^{(2)}$  - корреляционная функция монодисперсной системы, мнимое слагаемое в подынтегральном выражении отвечало за экстинкцию, поэтому мы его опустили. Размер молекул брался чуть больше, чем размер молекул, 25 ангстрем. Диэлектрическая проницаемость буфера бралась равной водной 1.77. Показатель преломления  $n = \sqrt{\varepsilon_{\perp}}$  рассчитывался для различных концентраций раствора. Наиболее хороший результат получался для  $\delta\varepsilon = 0.66$ . Расчет показателя преломления приведен на рис.17.

Корреляционный вклад в диэлектрическую проницаемость выражается в виде интеграла. Этот член для наших размеров рассеивателей имеет отрицательный знак, благодаря чему учет интегрального члена лучше согласуется с экспериментом, что можно видеть на рис.17.



---

Рис. 17  
Зависимость показателя преломления от температуры. Квадратиками (красного цвета) обозначены экспериментальные данные [10], кружочками (зеленого цвета) – теоретический расчет, учитывающий корреляционный вклад в диэлектрическую проницаемость, пунктирная линия – линейная зависимость показателя преломления от объемной концентрации.

---



## **Заключение.**

В нашем распоряжении были данные нескольких экспериментов по белкам, на которые мы могли опираться. На основании этих экспериментов, а так же общих знаниях о белках и их фазовом превращении была предложена физическая модель для описания раствора белка лизоцима. В рамках нашей модели считалось, что белок представляет собой твердую сферу с диэлектрической проницаемостью, отличной от диэлектрической проницаемости буфера, что позволило использовать приближение Перкуса-Йевики для твердых сфер и общую теорию рассеяния в случайно неоднородной среде. Расчет по этой модели позволил сделать вывод об образовании комплексов в районе точки фазового перехода, а так же наличии полидисперсности в растворе. Так же был получен корреляционный вклад в диэлектрическую проницаемость среды.

## Список литературы

1. В.Л. Гинзбург // Физический минимум на начало 21го века. М. 2004.
2. M.Wolf , R. Gulich, P. Lunkenheimer, A. Loidl // Elsevier. 2012. V. 1824.P. 723-730.
3. Сванидзе А.В., Романов В.П., Лушников С.Г.// Письма в ЖЭТФ. 2011. т.93. в.7. с.453-458
4. А.В. Филькенштейн // Введение в физику белка. 1999-2000, курс лекций.
5. NicoliD.F., Benedek G.B. // Biopolymers. 1976.V.15. P.2421-2437
6. Rainer J. // Eur. J. Biochem. 1991. V. 202. P.715- 728.
7. S. G. Lushnikov, A. V. Svanidze, S. N. Gvasaliya, G. Torok,L. Rosta, I. L. Sashin // PhysRevE. 2009.V. 79P. 031913
8. Chiti F., Dobson C. M.// Annu. Rev. Biochem. 2006. V.75. P.333-366
9. A. Asenbaum, C. Pruner, H.W. Schroer, K. Platzner, L. Bieler, H. Brandstetter, W. Schirmacher, A. Schulte, Emmerich Wilhelm// J. of Molecular Liquids. 2011. V.158. P.7-12.
10. A. Asenbaum, C. Pruner, A. Frontzek, S. Lushnikov // unpublished
11. Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугольное рассеяние. М. 1986.
12. Образцов Е.П.// кандидатская диссертация. СПбГУ. 2005. с.98.
13. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М. 1978.
14. Ornstein L.S., Zernike F.// Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1914. V.17. P.793.
15. Wertheim M.S.// Phys. Rev. Lett. 1963. V.10. P.321.
16. Thiele E.// J. Chem. Phys. 1963. V.39. P.474.
17. Baxter R.J.// Phys. Rev. 1967. V.154. P.170.
18. М. Kotlarchyk, S.H. Chen // J. Chem. Phys.1983. V. 79. P. 5.
19. А.В.Сванидзе// бакалаврская диссертация. СПбГУ. 2011. с.20.
20. L. Blum, G. Stell // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1.
21. L. Blum, G. Stell // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 3.