

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



C 326
C-243

27/II-78
P17 - 11116

Д.А.Светогорски

956/2-78

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ.

I. Модельная цепь

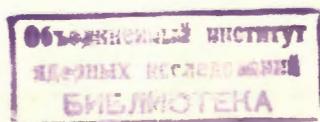
1977

P17 - 11116

Д.А.Светогорски

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ.

I. Модельная цепь



Светогорски Д.А.

P17 - 11116

Классическая статистическая механика полимеров с голономными связями. I. Модельная цепь

Рассматривается полимерная цепь с жесткими валентными связями и углами. Изменение углов внутреннего вращения считается классическим. Предлагается метод расчета статистического интеграла такой цепи. Метод иллюстрируется на примере модели, более простой в математическом отношении по сравнению с реальной. Исследован случай, когда все валентные углы одинаковы, и получено явное выражение для статистического интеграла.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Swetogorski D.A.

P17 - 11116

Classical Statistical Polymer Mechanics with Holonomic Bonds. I. Model Chain

The polymer chain with fixed bond lengths and bond angles is discussed. A method for calculating the partition function for the chain is developed. The general is illustrated on a simple model.

The investigation has been performed at the Laboratory of the Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

Физические свойства полимеров имеют ряд особенностей благодаря цепной структуре полимерной молекулы и связанной с ней гибкостью. Гибкость макромолекулы в основном определяется вращением вокруг ординарных связей C-атомов в главной цепи. Движение атомов вдоль валентных связей и изменение угла между этими связями имеет характер малых колебаний и поэтому дает малый вклад в гибкость по сравнению с вкладом, обусловленным изменением углов внутреннего вращения (вращение вокруг ординарных связей).

Из-за огромного числа звеньев в полимерной цепи для нахождения физических характеристик макромолекул применяются методы статистической механики. Очевидно, что точное вычисление статистической суммы полимерной цепи невозможно, поэтому в физике полимеров широко применяются модельные статистические интегралы и суммы.

Так, например, для вычисления среднего расстояния между концами цепи в растворе и ее дипольного момента пользуются следующим статистическим интегралом^{/1,2,3/}:

$$Z = \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N e^{-U(\varphi_1, \dots, \varphi_N)/kT} \quad (I)$$

где $\mathcal{U}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ – потенциальная энергия полимерной молекулы – является функцией только углов внутреннего вращения.

Эта потенциальная энергия вычисляется при помощи методов квантовой химии или при помощи атомных потенциалов в приближении постоянных валентных связей и валентных углов.

Такой статистический интеграл общепринят, и поэтому делались попытки получить его из точной статистической суммы. Мы не будем останавливаться на всех этапах этой процедуры, а исследуем другой статистический интеграл, который считается более соответствующим реальности. Данный статистический интеграл можно получить следующим образом. Если считать, что валентные связи и углы фиксированы, т.е. абсолютно твердые, а движение по углам внутреннего вращения подчиняется законам классической механики, то более последовательно было бы пользоваться следующим статистическим интегралом:

$$Z_K = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dP_{\varphi_1} \dots dP_{\varphi_N} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij}^N a_{ij} P_i P_j + \mathcal{U}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)} / kT, \quad (2)$$

где $P_{\varphi_1}, \dots, P_{\varphi_N}$ – обобщенные импульсы соответствующих углов $\varphi_1, \dots, \varphi_N$. В (2) матрица кинетической энергии $\{a_{ij}\}$ зависит от углов внутреннего вращения.

Следующее рассуждение позволяет легко проинтегрировать по обобщенным импульсам. Матрица $\{a_{ij}\}$ симметрична, и можно ее диагонализировать ортогональным преобразованием. Для "кинетической части" статистического интеграла тогда получим:

$$(2kT\pi)^{\frac{N}{2}} (\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N)^{-\frac{N}{2}}, \quad (3)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ – собственные значения матрицы $\{a_{ij}\}$. Произведение всех собственных значений равно определителю матрицы $\{\lambda_i\}$, а так как при ортогональных преобразованиях значение определителя сохраняется, то для Z_K окончательно получим:

$$Z_K = (2kT\pi)^{\frac{N}{2}} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N D(\varphi) e^{-\mathcal{U}(\varphi_1, \dots, \varphi_N) / kT}, \quad (4)$$

где

$$D(\varphi) = (\text{DET} \{a_{ij}\})^{-1/2}.$$

Данный статистический интеграл рассматривался многими авторами [1, 4, 5–10]. При этом обсуждался вопрос, как кинетическая энергия будет влиять на конформационные (конфигурационные) свойства макромолекулы. Из-за громоздкости задачи обычно приводились только общие соображения о том, что энергия будет небольшой. В работе Го и Шераги [5] был вычислен на ЭВМ $D_N(\varphi)$ для цепочек до 40 звеньев, когда все углы φ_i одинаковы, и было показано, что наблюдается довольно сильная зависимость $D_N(\varphi)$ от угла φ , а также и значительный коллективный эффект: величина $D_1 = \sqrt{D_N(\varphi)}$ очень медленно достигает постоянного значения с ростом N .

Указанный результат не позволяет утверждать, что фактор $D(\varphi)$ будет давать существенный вклад при вычислении средних характеристик полимерной молекулы, но говорит о том, что это возможно.

К сожалению, расчет на ЭВМ физических характеристик макромолекул, например среднего расстояния между концами цепи, зависящего от конформаций, невозможен даже в поворотном-изомерном приближении (см. ниже). Поэтому в данной работе

мы получим новое представление для $D(\mathcal{Y})$, которое позволит исследовать все вопросы, связанные с ним. Исследование таким методом тоже весьма громоздко, и поэтому сначала рассмотрим модельную задачу, которая менее громоздка, с одной стороны, и содержит, с другой, все особенности реальной.

Пусть цепь состоит из N точечных масс m , а расстояние l_i между двумя соседними массами фиксированное и одинаковое. Для простоты предположим, что цепь движется только в плоскости (рис. I).

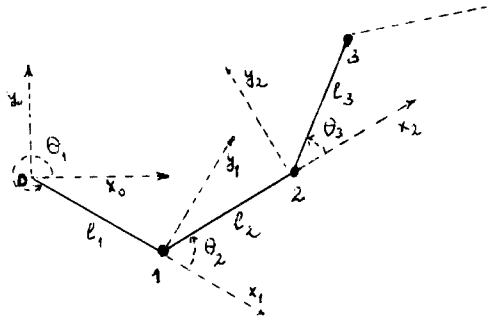


Рис. I

Кинетическая энергия такой цепи может быть выражена как функция обобщенных импульсов.

Введем новые переменные:

$$\Delta \vec{\xi}_i = \vec{\xi}_i - \vec{\xi}_{i-1}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (5)$$

где $\vec{\xi}_i$ радиус-вектор точечных масс.

Вектор $\Delta \vec{\xi}_i$ выразим через обобщенные координаты $\{l_i, \theta_i\}$:

$$(\Delta \vec{\xi}_i)_\kappa = [S(\theta_1) S(\theta_2) \dots S(\theta_i)]_{\kappa 1} l_i, \quad \kappa = 1, 2, \quad (6)$$

где

$$S(\theta_i) = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i \\ -\sin \theta_i & \cos \theta_i \end{pmatrix} -$$

— матрица вращения, связывающая i и $i-1$ координатные системы (см. рис. I). При помощи выражений (5) и (6) нетрудно выразить декартовы скорости через обобщенные:

$$(\dot{\vec{\xi}}_i)_\kappa = \sum_{p=1}^i (\Delta \dot{\vec{\xi}}_p)_\kappa = \sum_{p=1}^i \left\{ l_p \sum_{n=1}^p [S(\theta_1) \dots S(\theta_n)]_{\kappa 1} \frac{d\theta_n}{dt} + [S(\theta_p)]_{\kappa 1} \dot{\theta}_n + [S(\theta_1) \dots S(\theta_p)]_{\kappa 1} \dot{\xi}_p \right\}. \quad (7)$$

Кинетическая энергия может быть записана через обобщенные скорости следующим образом:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m \dot{\vec{\xi}}_i^2}{2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_{ij} \dot{\theta}_i \dot{\theta}_j + c_{ij} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_j + d_{ij} \dot{\theta}_i \dot{\xi}_j). \quad (8)$$

Если считать, что все l_i постоянны и равны l , кинетическая энергия будет равна:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N b_{ij} \dot{\theta}_i \dot{\theta}_j. \quad (9)$$

Обобщенные импульсы находятся по известной формуле

$$P_{\theta_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}_i} = \sum_{j=1}^N b_{ij} \dot{\theta}_j$$

или

$$\dot{\theta}_j = \sum_{i=1}^N a_{ji} P_{\theta_i}.$$

где $\{a_{ij}\}$ - матрица, которая обратна матрице $\{b_{ij}\}$.
 Таким образом, для кинетической энергии получаем:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N a_{ij} p_{\theta_i} p_{\theta_j} \quad (10)$$

Тогда статистический интеграл цепочки с фиксированными e_i будет равен

$$Z_M = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d p_{\theta_1} \dots d p_{\theta_N} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d \theta_1 \dots d \theta_N e^{-\left(\frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij} p_{\theta_i} p_{\theta_j} + U\right) / kT} \quad (11)$$

После интегрирования по всем обобщенным импульсам окончательно получаем

$$Z_M = (2kT\pi)^{\frac{N}{2}} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d \theta_1 \dots d \theta_N D_N(\theta) e^{-U(\theta_1, \dots, \theta_N) / kT} \quad (12)$$

где

$$D_N(\theta) = [\text{DET} \{a_{ij}\}]^{-1/2}$$

Используя известное свойство взаимнообратных матриц

$$\text{DET} \{a_{ij}\} \text{DET} \{b_{ij}\} = 1,$$

можно выразить $D_N(\theta)$ через матрицы $\{b_{ij}\}$:

$$D_N(\theta) = [\text{DET} \{b_{ij}\}]^{1/2} \quad (13)$$

Теперь рассмотрим следующее выражение:

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \dot{\vec{z}}_1 \dots d \dot{\vec{z}}_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{m \dot{\vec{z}}_i^2}{2}} \prod_{i=1}^N \delta[(\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})] \quad (14)$$

Z_0 имеет сходство с "кинетической" частью статистического интеграла, в котором ограничения, накладываемые на скорости, из-за

твердости e_i учитываются посредством δ -функции. Выражение

$$(\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})$$

получается дифференцированием по времени $|\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}| = l = \text{const}$.

Покажем, что

$$Z_0 = (2\pi)^{\frac{N}{2}} [\text{DET} \{b_{ij}\}]^{-1/2} \quad (15)$$

Для этой цели сделаем замену переменных по формулам (7), тогда

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \dot{e}_1 d \dot{e}_2 \dots d \dot{e}_N d \dot{e}_1 l_1 d \dot{e}_2 l_2 \dots d \dot{e}_N l_N e^{-T/kT} \prod_{i=1}^N \delta(e_i \dot{e}_i) \quad (16)$$

где T выражается формулой (8). Множитель $e_1 l_1 \dots e_N l_N$

есть функциональный определитель замены переменных. Интегрируя по \dot{e}_i , получаем:

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \dot{\theta}_1 \dots d \dot{\theta}_N e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} \dot{\theta}_i \dot{\theta}_j} \quad (17)$$

Далее интегрируя по обобщенным скоростям, приходим к формуле (15).

Теперь получим для Z_0 другое выражение. Используем фурье-представление δ -функции:

$$\delta[(\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d \Omega_i e^{i \Omega_i (\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})} \quad (18)$$

Z_0 можно представить в виде

$$Z_0 = 1/(2\pi)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \Omega_1 \dots d \Omega_N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \dot{\vec{z}}_1 \dots d \dot{\vec{z}}_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\frac{m}{2} \dot{\vec{z}}_i^2} \times$$

$$e^{i(\Omega_1 \Delta \vec{z}_1 - \Omega_2 \Delta \vec{z}_2 + \dots + \Omega_N \Delta \vec{z}_N) \cdot \dot{\vec{z}}_1} e^{-\frac{m}{2} \dot{\vec{z}}_N^2 + i \Omega_N \Delta \vec{z}_N \cdot \dot{\vec{z}}_N} \quad (19)$$

В (19) интегрирование по $\dot{\vec{z}}_i$ уже независимое и берется точно.

Таким образом, Z_0 равно:

$$Z_0 = \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{N}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \Omega_1 \dots d \Omega_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\frac{e^2}{2m} (\Omega_i^2 + \Omega_{i+1}^2 - 2 \cos \theta_{i+1} \Omega_i \Omega_{i+1})} e^{-\frac{e^2}{2m} \Omega_N^2} \quad (20)$$

В (20) использованы соотношения $(\vec{\Delta \epsilon}_i)^2 = \epsilon^2$ и $(\vec{\Delta \epsilon}_i, \vec{\Delta \epsilon}_{i+1}) = \epsilon^2 \cos \theta_{i+1}$.

Вводя безразмерные переменные $\omega_i = \frac{\epsilon \Omega_i}{\sqrt{2m}}$, окончательно получаем

$$Z_0 = \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{\epsilon}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots d\omega_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-(\omega_i^2 + \omega_{i+1}^2 - 2\cos\theta_{i+1} \omega_i \omega_{i+1})} \quad (21)$$

и, следовательно,

$$D(\theta) = [\text{Det}\{b_{ij}\}]^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{\epsilon}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots d\omega_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-(\omega_i^2 + \omega_{i+1}^2 - 2\cos\theta_{i+1} \omega_i \omega_{i+1})}$$

Это представление для $D(\theta)$ выгодно отличается от $\text{Det}\{b_{ij}\}$, как будет видно из последующего изложения.

Сначала рассмотрим случай, когда все θ_i одинаковы и равны θ . Тогда задача нахождения $D(\theta)$ сводится к решению интегрального уравнения, которое имеет точное решение. Действительно, рассмотрим интегральное уравнение с симметричным ядром

$$\int \Psi(x) = \int K(x,y) \Psi(y) dy. \quad (22)$$

Пусть λ_i, Ψ_i - его собственные значения и функции. Ядро уравнения, как известно, допускает следующие представления:

$$K(x,y) = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \Psi_i(x) \Psi_i(y).$$

Для вычисления интеграла типа

$$Z_k = \int \dots \int dx_1 \dots dx_N K(x_1, x_2) \dots K(x_{N-1}, x_N)$$

можно использовать свойство ортогональности и нормированности собственных функций $\Psi_i(x)$. Тогда для Z_k имеем представление

$$Z_k = \iint dx_1 dx_N \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i^{N-1} \Psi_i(x_1) \Psi_i(x_N).$$

Если пренебречь граничными эффектами, можно положить $\lambda_i = \lambda_N$, и тогда

$$Z_k = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i^{N-1}. \quad (23)$$

Если λ - максимальное собственное значение, то в термодинамическом пределе

$$Z_k = \lambda_1^{N-1}. \quad (23')$$

В нашем случае удобно ядро $K(x,y)$ определить следующим образом:

$$K(x,y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(x^2 + y^2 - 2\cos\theta xy)}$$

Множитель $\sqrt{\pi}^{-\frac{1}{2}}$ вводится для удобства. Рассмотрим интегральное уравнение (22) с данным ядром. Это уравнение решается точно, и его собственные функции являются полиномами Эрмита

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2^n}{\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-x^2} H_n(x\sqrt{2}) \quad n=0,1,\dots$$

со следующими собственными значениями:

$$\lambda_n = (1+\alpha)^{-\frac{1}{2}} [\cos\theta (1+\alpha)^{-1}]^n, \quad n=0,1,\dots \quad (24)$$

где $\alpha = (1 - \cos^2\theta) = |\sin\theta|$.

В этом можно убедиться прежде всего пользуясь следующим представлением полиномов Эрмита:

$$H_n(x) = \frac{n!}{2^n i} \oint t^{-(n+1)} e^{-t^2 + 2tx} dt,$$

где интегрирование проводится по любому замкнутому контуру вокруг $t=0$.

Из выражения для собственных значений видно, что если $\cos\theta \neq 1$, спектр дискретен и, следовательно, в термодинамическом пределе:

$$D^{-1}(\theta) = \left(\frac{12\pi}{e}\right)^N (1 + |\sin\theta|)^{-\frac{N}{2}},$$

или

$$D(\theta) = \left(\frac{e}{12\pi}\right)^N (1 + |\sin\theta|)^{\frac{N}{2}}. \quad (25)$$

Из этого выражения видно, что $\sqrt{D(\theta)}$ имеет максимальное значение при $\theta = \pi/2$, а минимальное — при $\theta = 0^\circ$. Т.е. оказывается, что $D(\theta)$ увеличивает статистический вес свернутых состояний.

Рассмотрим случай $\theta = 0^\circ$ более подробно. В этом случае из соотношений (24) следует, что все $\lambda_n = \lambda_0$ и, следовательно, нельзя ограничиться в (23') только самым большим собственным значением и выражение для $D(\theta)$ расходится. Это так потому, что корреляция между скоростями частиц цепи бесконечна. Действительно, при $\theta = 0^\circ$ цепь выпрямляется и векторы скорости частиц должны быть перпендикулярны цепи. Следовательно, векторы скорости любых двух частиц цепи скоррелированы в пространстве.

К сожалению, рассмотренный метод нельзя применить, когда θ_i разные. Несмотря на эту трудность, все-таки удается получить удобное представление, которое позволяет исследовать и общий случай. Это будет предметом следующей работы.

Л и т е р а т у р а

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд. АН СССР, М., 1959.
2. Биштейн Т.М., Птицин О.Б. Конформации макромолекул, "Наука", М., 1964.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул, изд. "Мир", М., 1971.
4. Алмазов А.Б., Павлоцки И.П. Вероятностные методы в теории полимеров, "Наука", М., 1971.
5. Gö N., Scheraga H.A., J.Chem. Phys. 51, 4751, 1969.
6. Kramer H.A. J.Chem. Phys. 14, 415, 1946.
7. Ergenbeck J.J., Kirkwood J.G. J.Chem. Phys. 29, 909, 1958; 38, 1023, 1963.
8. Kirkwood J.G. Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 68, 649, 1949; J.Polym. Sci. 12, 1, 1954.
9. Hassager O. J.Chem. Phys. 60, 2111, 1974.
10. Gö N., Scheraga H.A. Macromolecules, 9, 535, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 ноября 1977 года.