

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

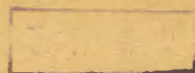
ДУБНА



C 326  
C - 243

27/II - 78

P17 - 11117



Д.А.Светогорски

9 57/2-78

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА  
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ.

II. Клубковое состояние модельной цепи

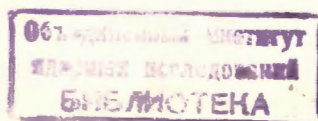
**1977**

P17 - 11117

Д.А.Светогорски

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА  
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ.

II. Клубковое состояние модельной цепи



Светогорски Д.А.

P17 - 11117

Классическая статистическая механика полимеров с голономными связями. II. Клубковое состояние модельной цепи

В данной (второй) работе цикла, посвященного исследованию полимерных молекул с жесткими валентными связями и углами, исследуется клубковое состояние модельной цепи. В этом случае статистический интеграл находится приближенно при помощи самосогласованной процедуры.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Swetogorski D.A.

P17 - 11117

Classical Statistical Polymer Mechanics with Holonomic Bonds. II. A Coil State of Model Chain

A coil state of the model chain is studied. With the help of a selfconsistent procedure the problem is reduced to the Ising model.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

© 1977 Объединенный институт ядерных исследований Дубна

В этой работе продолжается исследование простой модели цепи, предложенной в работе /I/ж). Предполагается, что расстояния между соседними точечными массивами в цепи (валентные связи) постоянны. При этом изменение углов между соседними валентными связями является классическим и происходит в плоскости.

Мы рассматриваем эту модель, чтобы на простейшем примере понять влияние кинетической энергии на те физические характеристики полимерной молекулы, которые зависят от ее конфигурации.

Для статистического интеграла этой модели нами было получено следующее выражение (см. часть I):

$$Z_M = \text{const} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\theta_1 \dots d\theta_N D_N(\theta) e^{-u(\theta_1, \dots, \theta_N) / kT} \quad (1)$$

где

$$D_N = \left(\frac{e}{\sqrt{\lambda}}\right)^N \left[ \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \dots \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\omega_1 \dots d\omega_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-(\omega_i^2 + \omega_{i+1}^2 - 2\cos\theta_{i+1} \omega_i \omega_{i+1})} \right]^{-1} \quad (2)$$

ж) В дальнейшем на работу /I/ будем ссылаться, как на часть I.

Оказывается, что выражение (2) легко можно проинтегрировать последовательно по  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$ . Нетрудно убедиться, что после  $i$ -го интегрирования получается

$$D_N(\theta) = \left(\frac{e}{\sqrt{2}}\right)^N \pi^{-\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} \left(2 - \cos \theta_2\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{\cos^2 \theta_2}{2 - \cos \theta_2} \dots \right. \\ \left. \pi^{-\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{\cos^2 \theta_i}{2 - \frac{\cos^2 \theta_{i-1}}{2 - \frac{\cos^2 \theta_2}{2 - \cos \theta_2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots d\omega_N \exp[-(2 - \right. \\ \left. \frac{\cos^2 \theta_{i+1}}{2 - \dots} \omega_{i+1}^2 + 2 \cos \theta_{i+2} \omega_{i+1} \omega_{i+2}) - [2\omega_{i+2}^2 + 2\cos \theta_{i+3} \omega_{i+2} \omega_{i+3}]] \dots \right)$$

Следовательно, пренебрегая граничными эффектами для  $D_N(\theta)$  в термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ), получаем следующее выражение:

$$D_N(\theta) = \prod_{i=1}^N V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots), \quad (3)$$

где

$$V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots) = \left(\frac{e}{\sqrt{2\pi}}\right) \left(2 - \frac{\cos^2 \theta_i}{2 - \frac{\cos^2 \theta_{i-1}}{2 - \dots}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Таким образом, мы получили  $D_N(\theta)$  в виде произведения цепных дробей. Они сходятся, что позволяет с определенной точностью учитывать в  $V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots)$  только конечное число углов.

Так как в случае, когда все углы  $\theta_i$  одинаковые, есть точное решение (см. часть I), то для  $V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots)$  имеем:

$$V(\theta, \theta, \dots) = \left(\frac{e}{\sqrt{2\pi}}\right) (1 + |\sin \theta|)^{\frac{1}{2}}$$

Это позволяет исследовать сходимость цепной дроби. Оказывается, что она сильно зависит от угла  $\theta$ : при  $\theta=0$  сходимость очень плохая, что соответствует бесконечному радиусу корреляции (см. часть I), а при  $\theta \rightarrow \pi/2$  быстро улучшается. Например, для  $\theta=\pi/4$ , чтобы получить точность с двумя значащими цифрами после запятой, нужно учитывать три угла в  $V$ . Такая точность для  $\theta=0$  будет иметь место, если возьмем в  $V$  двадцать углов.

В части I было отмечено, что в конфигурационной статистике полимеров используется следующий статистический интеграл<sup>2,3,4</sup>:

$$\int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N e^{-U(\varphi_1, \dots, \varphi_N)/kT} \quad (4)$$

где  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  - углы внутреннего вращения. Обычно потенциальная энергия  $U(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$  имеет вид:

$$U(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = U(\varphi_1) + U(\varphi_2) + \dots + U(\varphi_N), \quad (5)$$

или

$$U(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = U(\varphi_1, \varphi_2) + \dots + U(\varphi_{N-1}, \varphi_N). \quad (6)$$

В случае (5) статистический интеграл (4) непосредственно вычисляется, а в случае (6) применяется так называемое поворотное-изомерное приближение: интегрирование заменяется суммированием по дискретным значениям углов внутреннего вращения  $\varphi_i$ , отвечающих минимумам потенциальной энергии  $U(\varphi_i, \varphi_{i+1})$ . В этом приближении удается применить аппарат модели Изинга.

Имитируя реальную ситуацию, предположим, что в нашей модели потенциальная энергия имеет вид

$$U(\theta_1, \dots, \theta_N) = U(\theta_1, \theta_2) + U(\theta_2, \theta_3) + \dots \quad (7)$$

Так как  $D_N(\theta)$  — медленно меняющаяся функция, будем исследовать этот множитель в "поворотном-изомерном" приближении, при этом для простоты будем рассматривать только два "изомера". Наша цель — выяснить, как  $D_N(\theta)$  влияет на статистические характеристики цепи, поэтому мы будем сравнивать результаты, полученные с учетом и без учета множителя  $D_N(\theta)$ .

В "поворотном-изомерном" приближении статистический интеграл цепи (I) будет иметь вид

$$Z_M = \text{const} \sum_{\theta_1=1}^2 \dots \sum_{\theta_N=1}^2 \prod_{i=1}^N V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots) e^{-U(\theta_i, \theta_{i+1})/kT} \quad (8)$$

где для  $D_N(\theta)$  мы использовали представление (3). Конечно, невозможно получить явное выражение для  $Z_M$ , если  $V$  зависит от бесконечного числа углов  $\theta_i$ .

Приведем соображения, позволяющие ограничиться в  $V$  небольшим числом углов:

1. Прямой подсчет показал, что очень плохая сходимость  $V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots)$  имеет место только тогда, когда все  $\theta_i = 0$ . Если в  $V$  встречаются и углы, отличные от нуля, сходимость очень быстро улучшается. Оказывается также, что  $V(\theta_i, \theta_{i-1}, \dots)$  сильно зависит только от нескольких первых углов  $\theta_i, \theta_{i-1}, \dots$ .

2. Следующее соображение имеет статистический характер. Если в  $D_N(\theta)$  много углов  $\theta = 0$ , то, ограничиваясь в  $V$  небольшим числом углов, мы получим  $D_N(\theta)$  с большой ошибкой. Но таких слагаемых в (8) очень мало по сравнению с остальными.

Изложим метод расчета  $Z_M$ , когда в  $V(\theta_1, \theta_2, \dots)$  учитывается только 3 угла. В этом приближении, опуская постоянные множители, запишем  $Z_M$  в виде

$$Z_M = \sum_{\theta_1=1}^2 \dots \sum_{\theta_N=1}^2 \prod_{i=1}^N V(\theta_i, \theta_{i-1}, \theta_{i-2}) G(\theta_i, \theta_{i+1}), \quad (9)$$

где  $G(\theta_i, \theta_{i+1}) = e^{-U(\theta_i, \theta_{i+1})/kT}$ ,

$$V(\theta_i, \theta_{i-1}, \theta_{i-2}) = \left( 2 - \frac{\cos^2 \theta_i}{\lambda - \frac{\cos^2 \theta_{i-1}}{\lambda - \frac{\cos^2 \theta_{i-2}}{\lambda}}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Для удобства введем матрицу

$$GV(\theta_i, \theta_{i+1}; \theta_{i+2}, \theta_{i+3}) = \sqrt{G(\theta_i, \theta_{i+1})} G(\theta_{i+1}, \theta_{i+2}) \times$$

$$\sqrt{G(\theta_{i+2}, \theta_{i+3})} V(\theta_{i+2}, \theta_{i+1}, \theta_i) V(\theta_{i+3}, \theta_{i+2}, \theta_{i+1}). \quad (10)$$

Тогда для  $Z_M$  имеем:

$$Z_M = \sum_{\theta_1=1}^2 \dots \sum_{\theta_N=1}^2 GV(\theta_1, \theta_2; \theta_3, \theta_4) GV(\theta_3, \theta_4; \theta_5, \theta_6) \dots \quad (11)$$

Эту статистическую сумму можно найти матричным методом Крамера-Ванье, применимым к модели Изинга. Пусть  $\lambda_0$  — максимальное собственное значение матрицы  $GV$ , а  $\vec{e}_0(\theta_1, \theta_2)$  и  $\vec{e}_0^T(\theta_1, \theta_2)$  — ее правый и левый собственные вектора. Тогда в термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ):

$$\sqrt[N]{Z_M} = \lambda_0^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

а функция распределения четырех соседних углов будет:

$$W4(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4) = e_o^T(\theta_1, \theta_2) G V(\theta_1, \theta_2; \theta_3, \theta_4) e_o(\theta_3, \theta_4) / \lambda_0 \quad (I3)$$

Тернарная, бинарная и унарная функции распределения получаются из  $W4$  и соответственно равны:

$$W3(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \sum_{\theta_4=1}^2 W4(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4), \quad (I4)$$

$$W2(\theta_1, \theta_2) = \sum_{\theta_3=1}^2 W3(\theta_1, \theta_2, \theta_3), \quad (I5)$$

$$W1(\theta_1) = \sum_{\theta_2=1}^2 W2(\theta_1, \theta_2). \quad (I6)$$

Для улучшения точности далее величина  $V(\theta_i, \theta_{i-1}, \theta_{i-2})$  усреднялась при помощи  $W3$  :

$$\bar{V} = \sum_{\theta_1, \theta_2, \theta_3=1}^2 V(\theta_1, \theta_2, \theta_3) W3(\theta_1, \theta_2, \theta_3).$$

Далее посредством  $\bar{V}$  строится величина

$$V'(\theta_i, \theta_{i-1}, \theta_{i-2}) = \left[ 2 - \frac{\cos^2 \theta_i}{2 - \frac{\cos^2 \theta_{i-1}}{2 - \frac{\cos^2 \theta_{i-2}}{\bar{V}}}} \right] \frac{1}{\bar{V}}.$$

Тогда статистическая сумма

$$Z'_M = \sum_{\theta_1=1}^2 \dots \sum_{\theta_N=1}^2 \prod_{i=1}^N V'(\theta_i, \theta_{i-1}, \theta_{i-2}) G(\theta_i, \theta_{i+1})$$

будет следующим приближением по сравнению с (9). Эта процедура повторяется, пока  $Z_{M+1}$  не перестанет меняться.

Эта расчетная схема была реализована на ЭВМ, для случая, когда для  $V$  учитывались 2,3,4,5 углов. Самосогласованность получалась после 3-4 циклов. Мы рассматривали два "поворотных" изомера при  $0^\circ$  и  $60^\circ$ , при этом менялась матрица статистических весов  $G$ . Она зависит от двух параметров. Действительно, без ограничения общности можно принять статистический вес  $0^\circ$ -"поворотного" изомера за единицу, тогда  $G$  можно записать следующим образом:

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{g_2} \varepsilon \\ \sqrt{g_2} \varepsilon & g_2 \end{pmatrix}.$$

Физический смысл параметров ясен из (9). Величина  $\varepsilon$  связана с энергией стыка, а  $g_2$  - с относительным статистическим весом "поворотного изомера" при  $\theta = 60^\circ$ .

Сначала исследовалась зависимость  $Z_{M+1}$  и функций распределений от числа углов ( $m$ ), которые учитываются в  $V$ .

На рис. I показана зависимость  $\lambda_0 = (Z'_M)^{1/M}$  от  $g_2$  при разных  $m$ , а на рис. 2 - зависимость  $\lambda_0$  от  $\varepsilon$ .

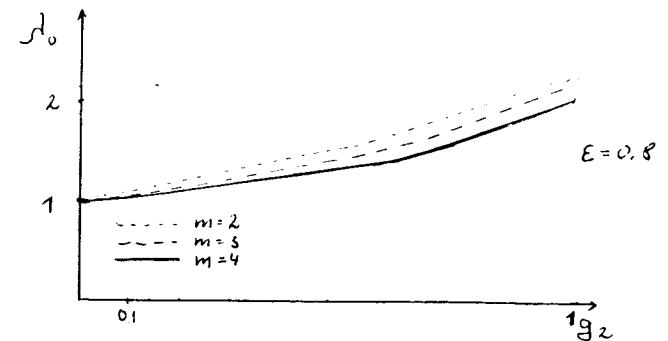


Рис. I

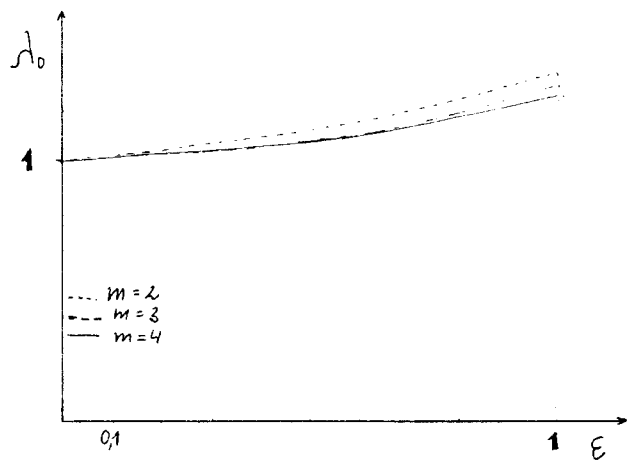


Рис.2. Зависимость  $\lambda_0$  от  $\epsilon$ .

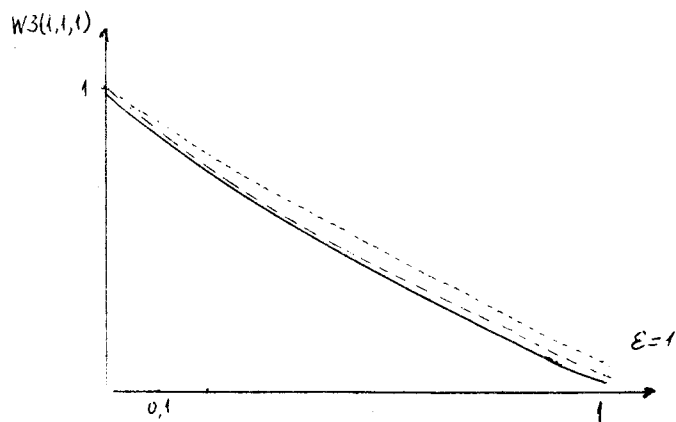


Рис.3. Зависимость  $W3(1,1,1)$  от  $g_2$ .

Из рис. 1 и 2 видно, что даже при близких к 0  $g_2$  и  $\epsilon$  (что соответствует большим упорядоченным участкам "трансоизомера") выбранный метод дает хорошие результаты. Это подтвер-

ждает и исследование  $W3(1,1,1)$  — вероятности появления трех соседних "трансоизомеров". Результаты этого исследования приведены на рис. 3.

Если нет корреляции между тремя "трансоизомерами", то выполняется соотношение

$$W3(1,1,1) = W2(1,1)W2(1,1)/W1(1).$$

Мы исследовали зависимость величины

$$K(1,1,1) = W3(1,1,1) / (W2(1,1)W2(1,1)/W1(1)).$$

Результаты приведены на рис.4.

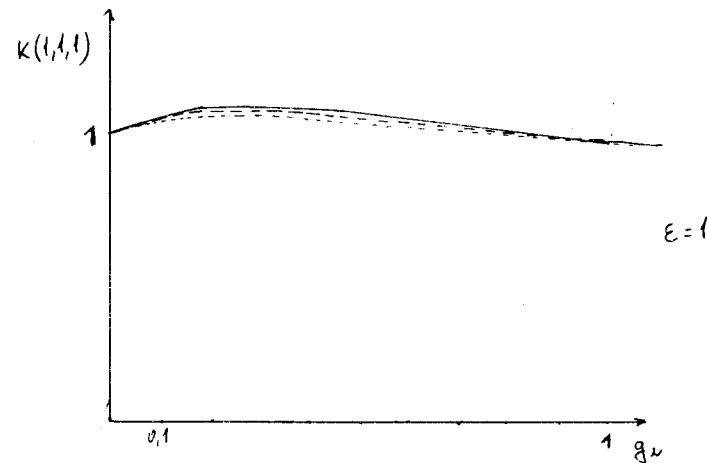


Рис.4. Зависимость  $K(1,1,1)$  от  $g_2$ .

Они показывают, что корреляция существует и мы не теряем ее, переходя от  $m = 4$  к  $m = 2$ . На рис. 5 приведена зависимость  $W1(1)$  от  $g_2$ , которая тоже показывает слабую зависимость от  $m$ .

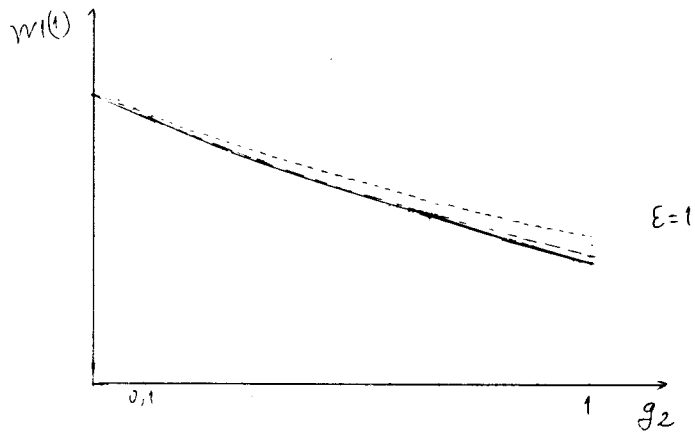


Рис.5. Зависимость  $W1(1)$  от  $g_2$ .

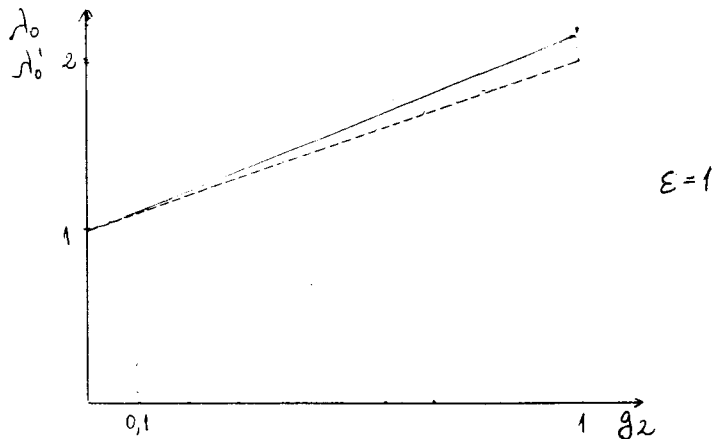


Рис.6. Зависимость  $\lambda_0$  от  $g_2$ . Пунктиром обозначены значения, полученные без учета кинетической энергии, сплошной линией - с учетом.

Далее сравниваем результаты, полученные с учетом и без учета кинетической энергии. На рис.6 изображена зависимость  $\lambda_0$  от  $g_2$ . ( $\lambda_0'$  - это  $\lambda_0$  в случае без учета кинетической энергии).

На рис. 7 показана зависимость  $W1(1)$  от  $g_2$ . Видно, что учет кинетической энергии приводит к увеличению на 5% вероятности "гошизомера".

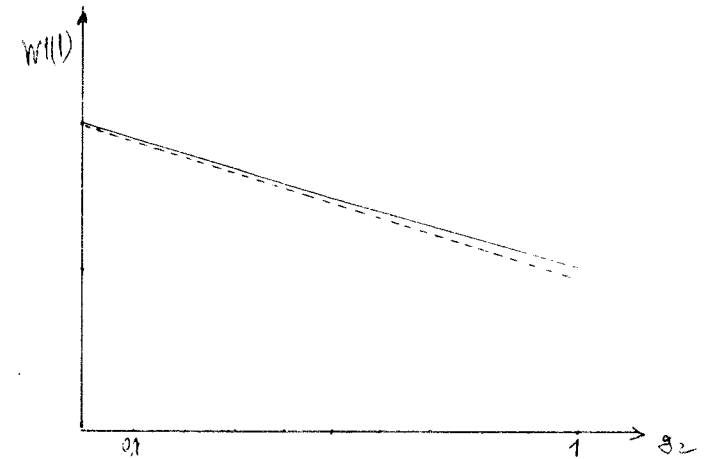


Рис.7. Зависимость  $W1(1)$  от  $g_2$ . Пунктиром обозначены значения, полученные без учета кинетической энергии, сплошной - с учетом.

#### Л и т е р а т у р а

1. Светогорски Д. Сообщение ОИЯИ,РГ7-III16,Дубна, 1977.
2. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд. АН СССР, М., 1959.



3. Бирштейн Т.М., Птицин О.Б. Конформации макромолекул,  
"Наука", 1964.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. Мир, М, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 ноября 1977 года.