

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



C 326  
C-243

27/II - 78

P17 - 11118

958/2-78

Д.А.Светогорски

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА  
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ

III. Полиэтиленовая цепь

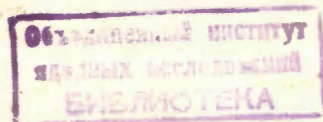
**1977**

P17 - 11118

Д.А.Светогорски

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА  
ПОЛИМЕРОВ С ГОЛОНОМНЫМИ СВЯЗЯМИ

III. Полиэтиленовая цепь



Светогорски Д.А.

P17 - 11118

Классическая статистическая механика полимеров  
с голономными связями. III. Полиэтиленовая цепь

Рассматривается полиэтиленовая цепь. Предполагается, что валентные связи и валентные углы в ней абсолютно жесткие. Для исследования этой модели применяется метод, развитый в предыдущих работах данного цикла. Показано, что статистические характеристики модели существенно отличаются от статистических характеристик цепи, в которой движение по всем степеням свободы полагается классическим. Отмечено, что эксперименты в этой области недостаточно точны для того, чтобы можно было провести проверку полученных результатов.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Swetogorski D.A.

P17 - 11118

Classical Statistical Polymer Mechanics with  
Holonomic Bonds. III. Polietilen Chain

The polietilen chain with fixed bond lengths and bond angles is studied. It is shown that the statistical partition function for such a chain is different from the partition of a chain with classical degrees of freedom.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В этой работе мы исследуем на самом простом полимере —  
— полиэтилене ( $-CH_2-CH_2-$ ) вклад кинетической энергии  
в статистический интеграл. Мы будем рассматривать атомные группы  
 $CH_2$  как точечные массы.

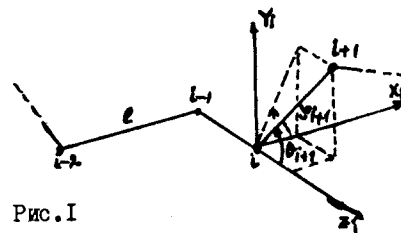


Рис. I

Как было указано в работах <sup>(1,2/\*)</sup>, все статистические  
характеристики такой цепи можно получить на базе статистического  
интеграла:

$$Z_k = (2\pi^2 m)^N \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N D_N(\varphi) e^{-u(\varphi_1, \dots, \varphi_N) / kT} \quad (I)$$

где

$$D_N(\varphi) = [\text{DET} \{a_{ij}\}]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

\* В дальнейшем мы будем ссылаться на эти работы, как  
на I и II.

Матрица  $\{a_{ij}\}$  есть матрица кинетической энергии. Наша первая задача – получить удобное выражение для  $D_N(\gamma)$ , подобное выражению для  $D_N(\theta)$  (см. I, II). Для этой цели мы будем использовать метод, развитый в работах /I, II/.

Получим сначала выражение для матрицы  $\{a_{ij}\}$ . Для этого введем новые переменные

$$\begin{aligned} \Delta \vec{z}_i &= \vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}, \quad i=2,3,\dots \\ \Delta \vec{z}_1 &= \vec{z}_1, \end{aligned} \quad (3)$$

и переменные  $e_i, \theta_i, \varphi_i$  (см. рис. I). Самым простым способом это можно сделать, если ввести локальные координатные матрицы вращения

$$S(\varphi_i, \theta_i) = \begin{pmatrix} -\cos \varphi_i & -\sin \varphi_i & \cos \varphi_i \sin \theta_i \\ \sin \varphi_i \cos \theta_i & -\cos \varphi_i & -\sin \varphi_i \sin \theta_i \\ \sin \theta_i & 0 & \cos \theta_i \end{pmatrix}, \quad (4)$$

которые связывают координаты произвольного вектора в  $i$ -ой координатной системе с его же координатами в  $(i-1)$ -ой системе координат:

$$A_k^{(i-1)} = S_{kp}(\varphi_i, \theta_i) A_p^{(i)}.$$

Тогда координаты  $\Delta \vec{z}_i$  относительно начальной координатной системы определяются формулой

$$(\Delta \vec{z}_i)_k = [S(\theta_1, \varphi_1) \dots S(\theta_i, \varphi_i)]_{k3} \cdot e_i, \quad k=1,2,3, \quad (5)$$

Далее нетрудно получить декартовы скорости частиц, выраженные через  $e_i, \theta_i, \varphi_i$ , и обобщенные скорости  $\dot{e}_i, \dot{\theta}_i, \dot{\varphi}_i$ :

$$\begin{aligned} (\dot{\vec{z}}_i)_n &= \sum_{p=1}^i (\Delta \dot{\vec{z}}_p)_n = \sum_{p=1}^i \left\{ e_p \left[ \sum_{k=1}^p [S(\theta_1, \varphi_1) \dots S(\theta_k, \varphi_k)]_{nk} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. S(\theta_p, \varphi_p) \right]_{n3} \dot{\theta}_k + \sum_{k=1}^p [S(\theta_1, \varphi_1) \dots S(\theta_k, \varphi_k)]_{nk} \frac{\partial S(\theta_k, \varphi_k)}{\partial \varphi_k} \dot{\varphi}_k \right. \\ &\quad \left. + [S(\theta_1, \varphi_1) \dots S(\theta_p, \varphi_p)]_{n3} \dot{e}_p \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если теперь у нас все  $e_i = e$  и  $\theta_i = \theta$  и не меняются со временем, то для кинетической энергии по формуле (6) получаем

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m \dot{\vec{z}}_i^2}{2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_N; \theta, e) \dot{\varphi}_i \dot{\varphi}_j. \quad (7)$$

Явный вид матрицы  $\{b_{ij}\}$  приводить не будем, так как в дальнейшем в этом представлении она нам не потребуется.

Кинетическую энергию (7) можно выразить через обобщенные импульсы

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_N) p_{\varphi_i} p_{\varphi_j}. \quad (8)$$

Так как матрица  $\{b_{ij}\}$  является обратной к матрице  $\{a_{ij}\}$ , то

$$D_N(\gamma) = [\text{DET} \{b_{ij}\}]^{1/2}. \quad (9)$$

Новое представление для  $b_{ij}$  мы получим, используя выражение

$$z_0 = \left( \frac{e}{\hbar} \right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\dot{z}_1 \dots d\dot{z}_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{m \dot{z}_i^2}{2}} \prod_{i=1}^N [S[(\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})]_{33} \times \delta[(\vec{z}_i - \vec{z}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{z}}_i - \dot{\vec{z}}_{i-1})]_{33}]. \quad (10)$$

В (10)  $\delta$ -функции учитывают кинетические ограничения на скорости, обусловленные жесткостью валентных связей и валентных углов.

Если сделать замену переменных  $\vec{r}_i \rightarrow \ell_i, \theta_i, \varphi_i$  и  $\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \dot{\ell}_i, \dot{\theta}_i, \dot{\varphi}_i$ , как было указано выше, то для  $Z_0$  получим:

$$Z_0 = \left(\frac{e}{\sqrt{\pi}}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} d\dot{\ell}_1 d\dot{\theta}_1 \dots d\dot{\ell}_N d\dot{\theta}_N d\dot{\varphi}_N \prod_{i=1}^N \ell_i^2 \sin \theta_i e^{-T} \prod_{i=1}^N \delta(\ell_i) \delta(\ell_i^2 \sin \theta_i \dot{\theta}_i). \quad (II)$$

Положим все  $\ell_i$  и  $\theta_i$  равными  $e$  и  $\theta$  и выполним интегрирование по  $\dot{\ell}_i$  и  $\dot{\theta}_i$ :

$$Z_0 = (\sqrt{\pi})^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} d\dot{\varphi}_1 \dots d\dot{\varphi}_N e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N b_{ij} \dot{\varphi}_i \dot{\varphi}_j}. \quad (I2)$$

Далее, как и в работе I, представим  $Z_0$  в следующем виде:

$$Z_0 = [\det \{b_{ij}\}]^{-\frac{1}{2}}, \quad (I3)$$

или

$$Z_0 = D_N^{-1}(\varphi). \quad (I4)$$

Теперь заменим в  $Z_0$   $\delta$ -функции их фурье-представлениями:

$$\delta(\Delta \vec{r}_i \cdot (\dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{i-1})) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_i e^{i\Omega_i \Delta \vec{r}_i \cdot (\dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{i-1})}$$

$$\delta(\Delta \vec{r}_i + \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot (\dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{i-2})) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_i e^{i\Omega_i (\Delta \vec{r}_i + \Delta \vec{r}_{i-1}) \cdot (\dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{i-2})}$$

и проинтегрируем по всем  $\dot{\vec{r}}_i$ . В результате получим

$$Z_0 = \left(\frac{e}{\sqrt{\pi}}\right)^N \left(\frac{1}{2\pi m}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 d\Omega_1' \dots d\Omega_N d\Omega_N' \prod_{i=1}^{N-2} e^{-\frac{m}{2} M_i} e^{-\frac{m}{2} M_{N-1}} e^{-\frac{m}{2} M_N}, \quad (15)$$

где

$$M_i = e^2 \Omega_i^2 + e^2 \Omega_{i+1}^2 + 2ae^2 \Omega_i \Omega_{i+1} + (2e \cos \theta/2)^2 \Omega_i^2 + (2e \cos \theta/2)^2 \Omega_{i+1}^2 + 2b(\varphi_i, \varphi_{i+1}) (2e \cos \theta/2)^2 \Omega_i' \Omega_{i+2}' + 2ce (2e \cos \theta/2) \Omega_{i+2}' \Omega_{i+1}' + 2d(\varphi_i) e (2e \cos \theta/2) \Omega_i \Omega_{i+1}' + 2d(\varphi_{i+1}) e 2e \cos \theta/2 \Omega_{i+2}' \Omega_i + 2ce (2e \cos \theta/2) \Omega_i' \Omega_i'$$

$$M_{N-1} = e^2 \Omega_N^2 + e^2 \Omega_{N-1}^2 - 2e^2 \cos \theta \Omega_N \Omega_{N-1} + (2e \cos \theta/2)^2 \Omega_{N-1}'^2 - (2e)^2 \cos \theta/2 [\cos \theta/2 (2 \sin^2 \theta/2 \cos \varphi_N + \cos \theta)] \Omega_N \Omega_{N-1}' + (2e)^2 \cos \theta/2 \cos \theta/2 \Omega_{N-1} \Omega_{N-1}'$$

$$M_N = e^2 \Omega_N^2 + (2e \cos \theta/2)^2 \Omega_N'^2 + (2e)^2 \cos^2 \theta/2 \Omega_N \Omega_N'$$

В  $M_i, M_{N-1}, M_N$  используются обозначения:

$$a = -\cos \theta; \quad c = \cos \theta/2; \quad d\varphi_i = -\cos \theta/2 (2 \sin^2 \theta/2 \cos \varphi_i + \cos \theta)$$

$$b(\varphi_i, \varphi_{i+1}) = -\left\{ \sin^2 \theta/2 [\cos \varphi_i + \cos \varphi_{i+1} + \sin \varphi_i \sin \varphi_{i+1} (15')] \right. \\ \left. \cos \theta (\cos \varphi_i + \cos \varphi_{i+1} - \cos \varphi_i \cos \varphi_{i+1}) \right\} + \cos^2 \theta/2 \cos \theta \}$$

Далее введем безразмерные величины  $\omega_i, \omega_i'$ :

$$\omega_i = \frac{\epsilon \Omega_i}{\sqrt{2m}}, \quad \omega_i' = \frac{\Omega_i' \epsilon}{\sqrt{2m}}$$

и, пренебрегая граничными эффектами для  $Z_0$ , получим:

$$Z_0 = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_1' \dots d\omega_N d\omega_N' \prod_{i=1}^N \exp\{-[\omega_i^2 + \omega_{i+1}^2 + 2a\omega_1\omega_1' + \omega_1'^2 + \omega_{i+2}^2 + 2b(\varphi_i, \varphi_{i+1})\omega_i\omega_{i+1}' + 2c\omega_{i+2}\omega_{i+1} + 2d(\varphi_i)\omega_i\omega_{i+1}' + 2d(\varphi_{i+1})\omega_{i+2}\omega_i + 2c\omega_1'\omega_i]\}. \quad (I6)$$

В (I6) удобно проинтегрировать по  $\omega_2, \omega_4, \dots$  и ввести новые обозначения переменных:

$$x_1(i) = \omega_i; \quad x_2(i) = \omega_i'; \quad x_3(i) = \omega_{i+1}. \quad (I7)$$

После этого  $Z_0$  записывается в более компактной форме:

$$Z_0 = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N d\vec{x}_i \exp\{-\left(\sum_{p,q=1}^3 A_{pq}(\varphi_i) x_p(i) x_q(i) + 2\sum_{p,q=1}^3 C_{pq}(\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}) x_p(i) x_q(i+2) + \sum_{p,q=1}^3 B_{pq}(\varphi_{i+2}) x_p(i+2) x_q(i+2)\right)\}. \quad (I8)$$

где  $\prod'$  означает произведение только по нечетным значениям  $i$ , а коэффициенты  $A_{pq}, C_{pq}, B_{pq}$  выражаются через коэффициенты (I5') посредством соотношений

$$\begin{aligned} A_{11} &= 1 - a^2/2; \quad A_{12} = c - ad(\varphi_i)/2; \quad A_{13} = 1 - c^2/2. \\ A_{21} &= A_{12}; \quad A_{22} = 1 - d^2(\varphi_i)/2; \quad A_{23} = -cd(\varphi_i)/2. \\ A_{31} &= A_{13}; \quad A_{32} = A_{23}; \quad A_{33} = c - ad(\varphi_{i+2})/2. \\ B_{11} &= 1 - a^2/2; \quad B_{12} = -ca/2; \quad B_{13} = c - ad(\varphi_{i+2})/2. \\ B_{21} &= B_{12}; \quad B_{22} = 1 - c^2/2; \quad B_{23} = -cd(\varphi_{i+2})/2. \\ B_{31} &= B_{13}; \quad B_{32} = B_{23}; \quad B_{33} = 1 - d^2(\varphi_{i+2})/2. \\ C_{11} &= -d(\varphi_i)a/2; \quad C_{12} = d(\varphi_{i+1}) - a/2; \quad C_{13} = -ad(\varphi_{i+2})/2. \\ C_{21} &= -d(\varphi_i)a/2; \quad C_{22} = b(\varphi_i, \varphi_{i+1}) - \frac{d(\varphi_i)c}{2}. \\ C_{13} &= -ad(\varphi_{i+2})/2; \quad C_{21} = -d(\varphi_i)a/2. \\ C_{22} &= b(\varphi_i, \varphi_{i+1}) - \frac{d(\varphi_i)c}{2}; \quad C_{23} = -\frac{d(\varphi_i)d(\varphi_{i+2})}{2}. \\ C_{32} &= -c^2/2; \quad C_{31} = d(\varphi_{i+1}) - \frac{ac}{2}; \quad C_{33} = b(\varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}) - \frac{cd(\varphi_{i+2})}{2}. \end{aligned} \quad (I9)$$

Рассмотрим сначала случай, когда все углы внутреннего вращения  $\varphi_i$  одинаковы и равны  $\varphi$ . В этом случае задача вычисления  $Z_0$  сводится по методу Крамера-Ванье к нахождению максимального собственного значения следующего интегрального уравнения:

$$\lambda \psi(\vec{x}) = \int_{\vec{y}} \vec{a} \vec{y} k(\vec{x}, \vec{y}) \psi(\vec{y}), \quad (20)$$

$$\text{где } k(\vec{x}, \vec{y}) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \exp[-(\sum_{ij} A_{ij} x_i x_j + 2 \sum_{ij} C_{ij} x_i y_j + \sum_{ij} B_{ij} y_i y_j)].$$

Оказывается, что собственные функции уравнения (20) имеют вид:

$$\psi_n(\vec{x}) = e^{-\sum_{ij} \alpha_{ij} x_i x_j} P_n(x_1, x_2, x_3), \quad (21)$$

где  $P_n$  — полином степени  $n$  относительно трех переменных  $x_1, x_2, x_3$ .

Подстановка (21) при  $n=0$  в (20) приводит к следующему уравнению для величины  $\alpha_{ij}$ :

$$\alpha_{ij} = A_{ij} - \sum_{k,m=1}^3 C_{im} D_{km}^{-1}(\alpha) C_{jk}, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (22)$$

где  $D_{km}^{-1}(\alpha)$  — элементы трехмерной матрицы, обратной к матрице

$$D_{ij}(\alpha) = B_{ij} + \alpha_{ij}.$$

При этом собственное значение  $\lambda_0$  оказывается равным

$$\lambda_0 = [\text{DET } D_{ij}(\alpha)]^{-1/2}. \quad (23)$$

Систему уравнений (22) удобно решать на ЭВМ методом последовательных приближений, после чего можно найти и собственное значение  $\lambda_0$ . Нахождение коэффициентов в полиномах  $P_n$  для собственных функций (22) при  $n \neq 0$  и соответствующих значений  $\lambda_n$  проводится аналогично подстановкой (22) в (21). Оказывается, что при четном  $n$  в  $P_n$  имеются только четные степени  $n$ , а при нечетном  $n$  — только нечетные. Поэтому для  $\psi_1(\vec{x})$  положим:

$$\psi_1(\vec{x}) = \exp[-\sum_{ij} \alpha_{ij} x_i x_j] \sum_{k=1}^3 F_k x_k.$$

Подставляя эту функцию в уравнение (20), получаем следующую систему уравнений для коэффициентов  $F_k$ :

$$(M_{ik}^{(1)} - \lambda_1 \delta_{ik}) F_k = 0, \quad i=1, 2, 3, \quad (24)$$

где

$$M_{ij}^{(1)} = \left( \sum_{k=1}^3 C_{ik} D_{kj}^{-1}(\alpha) \right) \lambda_0.$$

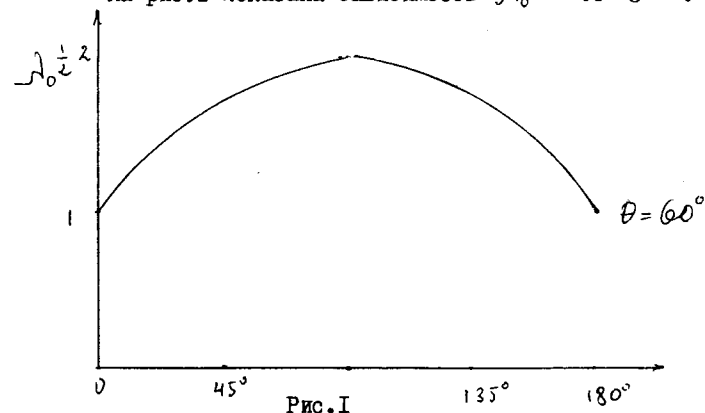
Из (24) видно, что  $\lambda_1$  является собственным значением матрицы  $M_{ij}^{(1)}$ . В общем случае имеется три разных собственных значения:  $\lambda_1^{(1)}$ ,  $\lambda_2^{(2)}$  и  $\lambda_1^{(3)}$ , причем все они оказываются меньше  $\lambda_0$ . Аналогично можно найти  $\lambda_2$  и соответствующую собственную функцию  $\psi_2$ .

Следуя методу максимального собственного значения Крамерса-Ванье, для  $Z_0$  в термодинамическом пределе получим

$$Z_0 = \text{const } \lambda_0^{N/2} \quad (25)$$

$$\text{и } D(\vartheta) = \text{const } \lambda_0^{-N/2}.$$

На рис. I показана зависимость  $\lambda_0^{-1/2}$  от  $\vartheta$ .



Видно, что вклад кинетической энергии в статистическую сумму в рассматриваемой модели полиэтилена более существенен, чем в простой модели, исследованной в работах I, II. При  $\varphi \rightarrow 0$  сходимость итерационной процедуры для нахождения  $\lambda_0$ , как и в работах I, II, очень медленна, кроме того,  $\lambda_i$  стремится к  $\lambda_0$  при  $\varphi \rightarrow 0$ . Это указывает на бесконечный радиус корреляций между скоростями различных звеньев полимерной цепи.

Рассмотрим теперь случай, когда углы  $\varphi_i$ ,  $i=1,2,3,\dots$ , разные. Интегрирование по  $\chi_1^2, \chi_2^2, \dots$  в формуле (18) позволяет записать  $D^{-1}(\varphi)$  в следующем виде:

$$D^{-1}(\varphi) = \text{const } V^{-1}(\varphi_1) V^{-1}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \dots V^{-1}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{p-2}) \times V(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{p-2}, \varphi_{p-1}, \varphi_p) \dots \quad (26)$$

где  $V^{-1}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p) = [D \in T \{A_{ij}(\varphi_p) + B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_p)\}]^{-\frac{1}{2}}$ .

Матрица  $B_{ij}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p)$  находится из рекуррентного соотношения

$$B_{ij}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p) = B_{ij}(\varphi_p) - \sum_{k=1}^3 C_{mi}(\varphi_{p-2}, \varphi_{p-1}, \varphi_p) \times D_{mm}^{-1}(\varphi_{p-2}, \varphi_{p-1}, \varphi_p) \dots C_{mj}(\varphi_p, \varphi_{p-1}, \varphi_{p-2}). \quad (27)$$

В этой формуле матрица  $D_{mm}^{-1}$  является обратной к матрице

$$D(\varphi_{p-2}, \dots, \varphi_p) = A(\varphi_{p-2}) + B(\varphi_{p-1}, \varphi_{p-2}, \dots, \varphi_p).$$

Из (26) видно, что величины  $V^{-1}$  имеют вид цепных дробей более сложной структуры, чем в модельном полимере (см. работу II).

Пренебрегая граничными эффектами, для  $D(\varphi)$  получаем окончательно следующее представление:

$$D(\varphi) = \text{const } \prod_{i=1}^N V(\varphi_i, \varphi_{i-1}, \dots). \quad (28)$$

Сходимость цепной дроби  $V$  ухудшается, когда все  $\varphi_i = 0$ .

Потенциальная энергия  $U(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$  для полиэтиленовой цепи имеет вид

$$U(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = \sum_{i=1}^N U(\varphi_i, \varphi_{i+1}),$$

где  $U(\varphi_i, \varphi_{i+1})$  вычисляется при помощи атомных потенциалов и может быть представлено следующим образом<sup>/3/</sup>:

$$U(\varphi_i, \varphi_{i+1}) = \frac{U(\varphi_i) + U(\varphi_{i+1})}{2} + U_0(\varphi_i, \varphi_{i+1}). \quad (29)$$

Потенциальная энергия одного угла  $U(\varphi_i)$  имеет три глубоких минимума при  $\varphi = 0^\circ, +112,5^\circ, -112,5^\circ$ . Самый глубокий минимум имеет трансизомер ( $\varphi = 0^\circ$ ). Если принять его энергию за начало отсчета, то энергия гошизомеров ( $\varphi = \pm 112,5^\circ$ ) будет порядка 500 кал/моль. Потенциальные барьеры, которые разделяют эти минимумы, порядка 2500 кал/моль. Потенциальная энергия отталкивания  $U_0$  равна приблизительно 2000 кал/моль, когда  $\varphi_i = 112,5^\circ$ , а  $\varphi_{i+1} = -112,5^\circ$  и быстро стремится к нулю, когда углы  $\varphi_i, \varphi_{i+1}$  отклоняются от этих значений. Этот характер потенциальной энергии позволяет применить поворотнo-изомерное приближение<sup>/3/</sup>. На самом деле для нас важно сравнить результаты, полученные с учетом и без учета кинетической энергии. Мы будем пользоваться поворотнo-изомерным приближением, так как  $D(\varphi)$  является гладкой функцией углов внутреннего вращения. Поэтому мы не будем обсуждать применимость поворотнo-изомерного приближения более подробно. В этом приближении потенциальная энергия (27) представляется матрицей



$$U(\varphi_i, \varphi_{i+1}) = \begin{pmatrix} 0 & u_{r/2} & u_{r/2} \\ u_{r/2} & u_r & u_r + u_0 \\ u_{r/2} & u_r + u_0 & u_r \end{pmatrix}, \quad (30)$$

зависящей от двух параметров:  $u_r$  — энергия гошизомера по отношению к трансизомеру и  $u_0$  — энергии отталкивания двух соседних гошизомеров с противоположными знаками.

Следовательно, в поворотно-изомерном приближении (1) заменяется следующей статистической суммой:

$$Z_N = \text{const} \sum_{\varphi_1}^{\xi} \dots \sum_{\varphi_N}^{\xi} \prod_{i=1}^N V(\varphi_i, \varphi_{i-1}, \dots) \prod_{i=1}^N G(\varphi_i, \varphi_{i+1}), \quad (31)$$

где  $G(\varphi_i, \varphi_{i+1}) = e^{-U(\varphi_i, \varphi_{i+1})/kT}$ .

К статистической сумме (31) мы применяем метод максимального собственного значения — аналогично тому, как это было сделано в работе (II) для модельного случая.

Для этой цели ограничимся в выражении для  $V$  конечным числом углов. Нами были рассмотрены случаи 3 и 5 углов. Изложим схему расчета для случая 5 углов внутреннего вращения. Формулу (31) удобно записать следующим образом:

$$Z_N = \text{const} \sum_{\varphi_1}^{\xi} \dots \sum_{\varphi_N}^{\xi} G V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3; \varphi_5, \varphi_6, \varphi_2) G V(\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7; \varphi_9, \varphi_{10}, \varphi_{11}), \dots \quad (32)$$

где  $G V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3; \varphi_5, \varphi_6, \varphi_2) = \sum_{\varphi_4} V(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_5) V(\varphi_5, \varphi_4, \dots, \varphi_2) \times$

$$\sqrt{G(\varphi_1, \varphi_2) G(\varphi_2, \varphi_3)} \sqrt{G(\varphi_3, \varphi_4)} \sqrt{G(\varphi_5, \varphi_6) G(\varphi_6, \varphi_7)}.$$

Далее находим максимальное собственное значение  $\lambda_0$  матрицы  $G V$  и правый и левый собственные векторы. При помощи этих величин строим функцию распределения соседних углов  $W^r$ .

$$W^r(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r) = e_0^T(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6, \varphi_7) V(\varphi_5, \varphi_4, \varphi_7, \varphi_6, \varphi_2) \sqrt{G(\varphi_1, \varphi_2) G(\varphi_2, \varphi_3) G(\varphi_3, \varphi_4) G(\varphi_4, \varphi_5)} \sqrt{G(\varphi_5, \varphi_6) G(\varphi_6, \varphi_7)} e_0(\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7) / \lambda_0,$$

а потом и  $W^r$ :

$$W^r(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4) = \sum_{\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7} W^r(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_7).$$

При помощи  $W^r$  усредним величину  $B$ :

$$\bar{B}(\varphi) = \sum_{\varphi_2, \varphi_3} W^r(\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5) B(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_5).$$

После этого строим снова величину  $V(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_7)$ , используя вместо  $B(\varphi)$   $\bar{B}(\varphi)$ . Оказалось, что для получения самосогласованности достаточно повторить эту процедуру 3-4 раза.

На рис. 2 показана зависимость процентного содержания трансизомера  $W1(0)$  от энергии гошизомера с учетом и без учета фактора  $D(\varphi)$ . Видно, что доля гошизомера увеличивается при учете  $D(\varphi)$ .

На рис. 3 приведена рассчитанная зависимость доли пар углов внутреннего вращения, находящихся в транссостояниях.

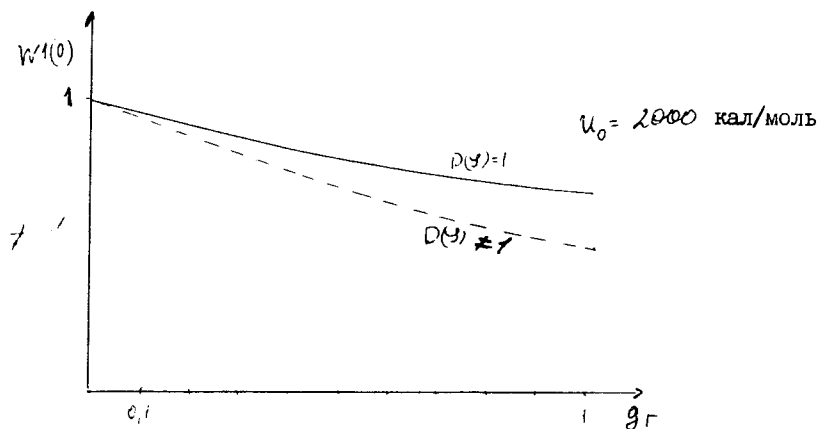


Рис.2

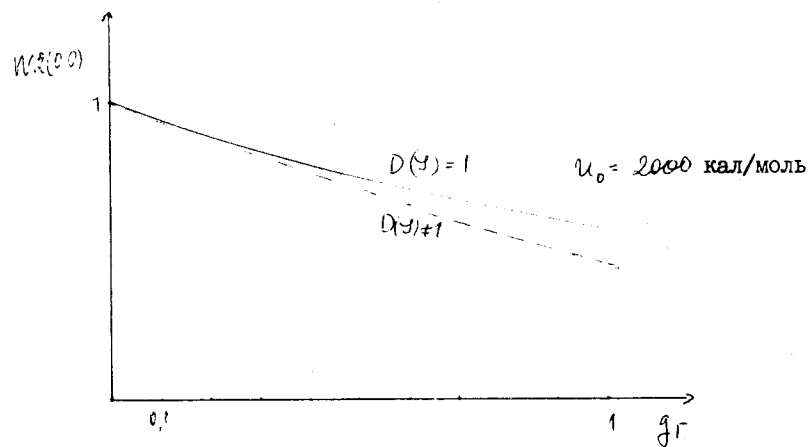


Рис.3

Из этих рисунков видно, что учет кинетической энергии дает значительный вклад в характеристики полимера. К сожалению, экспериментальные данные в этой области недостаточно точные, чтобы можно было провести проверку полученных результатов.

Автор выражает глубокую благодарность за постановку задачи и постоянное внимание И.П.Павлюцкому, а также за обсуждения результатов работы и полезные замечания М.Франк-Каменецкому, В.К.Федянину и Б.Н.Провоторову.

#### Л и т е р а т у р а

1. Д.Светогорски, Сообщение ОИИ, Р17-III16, Дубна, 1977.
2. Д.Светогорски, Сообщение ОИИ, Р17-III17, Дубна, 1977.
3. Флори Т. Статистическая механика цепных молекул, Мир, М., 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 ноября 1977 года.