

А. Г. ФИЛИПОВ

УЧЕТ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. В. Новожиловым 13 X 1972)

Как известно, в статистической механике цепных молекул достаточно хорошей моделью макромолекулы является цепочка, состоящая из N звеньев фиксированной длины l каждое и образующих друг с другом валентный угол $\pi - \omega$. При этом в качестве обобщенных координат удобно использовать углы внутреннего вращения. Если обозначить через φ_i обобщенные координаты, а через p_i — соответствующие им обобщенные импульсы, то в случае канонического распределения статистическая сумма дается выражением

$$Z \equiv \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{K + U}{kT} \right) d\varphi_1 \dots d\varphi_N dp_1 \dots dp_N,$$

где K и U — кинетическая и потенциальная энергии молекулы соответственно.

Однако в существующих работах по статистической механике цепных молекул вместо Z всегда используется так называемая конфигурационная статистическая сумма

$$Z_{\varphi} \equiv \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) d\varphi_1 \dots d\varphi_N.$$

Получаемые в этом случае средние значения функций координат справедливы только в предположении, что

$$Z_p \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{K}{kT} \right) dp_1 \dots dp_N \quad (1)$$

равномерно сходится и не зависит от координат. Иногда на это обстоятельство обращают внимание ⁽¹⁾, но чаще никак не оговаривают ^(2, 3). Тем не менее такое предположение не очевидно, так как для цепных молекул, как будет показано ниже, кинетическая энергия является функцией как импульсов, так и координат, а интегрирование в (1) ведется только по импульсам. Настоящая работа посвящена исследованию данного вопроса.

Будем сопоставлять каждому звену свой единичный орт $\bar{a}_i$, совпадающий с ним по направлению. При этом радиус-вектор i -й частицы цепи можно представить суммой

$$\bar{r}_i = l \sum_{j=1}^i \bar{a}_j. \quad (2)$$

Очевидно, что любой вектор $\bar{a}_i$ можно получить из предыдущего $\bar{a}_{i-1}$, умножая последний на матрицу ортогонального преобразования, определяемую углом внутреннего вращения φ_i и валентным углом. Выбирая соот-

ветствующим образом систему отсчета, будем иметь

$$\bar{a}_i = \prod_{k=1}^i A_k \cdot \bar{a}, \quad (3)$$

где $\bar{a} = (0, 0, 1)$ — фиксированный вектор, а A_k — матрица вращения,

$$A_k = \begin{pmatrix} -\cos \varphi_k \cos \omega & -\sin \varphi_k & \cos \varphi_k \sin \omega \\ \sin \varphi_k \cos \omega & -\cos \varphi_k & -\sin \varphi_k \sin \omega \\ \sin \omega & 0 & \cos \omega \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Кинетическая энергия молекулы определяется выражением

$$K = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^i \sum_{n=1}^i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \varphi_n} \dot{\varphi}_k \dot{\varphi}_n$$

или

$$K = \frac{m}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{n=1}^N B_{kn} \dot{\varphi}_k \dot{\varphi}_n, \quad (5)$$

где

$$B_{kn} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \varphi_k} \cdot \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \varphi_n}, \quad (6)$$

так как согласно (2), (3) и (4) радиус-вектор i -й частицы является функцией только первых i координат.

Матрица B действительная и симметрическая, следовательно, существует ортогональное преобразование, приводящее квадратичную форму (5) к нормальному виду:

$$K = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i \xi_i^2.$$

Выражая кинетическую энергию через обобщенные импульсы,

$$p_i = \partial K / \partial \xi_i, \quad i = 1, \dots, N,$$

получим

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i} p_i^2;$$

причем λ_i суть собственные значения матрицы B и, как следует из (6), являются функциями координат φ_i ; таким образом, для цепных молекул кинетическая энергия зависит не только от обобщенных импульсов, но и от координат.

Как известно, кинетическая энергия представляет собой положительно определенную квадратичную форму, т. е. $\lambda_i > 0$, следовательно,

$$\begin{aligned} Z_p &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i} p_i^2 \right) dp_1 \dots dp_N = \\ &= (2\pi mkT)^{N/2} \left(\prod_{i=1}^N \lambda_i \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Очевидно, что

$$\prod_{i=1}^N \lambda_i = \det B \quad (8)$$

■ силу ортогональности преобразования, приводящего форму (5) к нормальному виду. Из (6) видно, что матрицу B можно представить как произведение двух треугольных матриц

$$\left\| \begin{array}{cccc} \bar{r}_1/\partial\varphi_1 & \bar{r}_2/\partial\varphi_1 & \dots & \bar{r}_N/\partial\varphi_1 \\ 0 & \bar{r}_2/\partial\varphi_2 & \dots & \bar{r}_N/\partial\varphi_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \bar{r}_N/\partial\varphi_N \end{array} \right\| \text{ и } \left\| \begin{array}{cccc} \bar{r}_1/\partial\varphi_1 & 0 & \dots & 0 \\ \bar{r}_2/\partial\varphi_1 & \bar{r}_2/\partial\varphi_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \bar{r}_N/\partial\varphi_1 & \bar{r}_N/\partial\varphi_2 & \dots & \bar{r}_N/\partial\varphi_N \end{array} \right\|;$$

следовательно,

$$\det B = \prod_{i=1}^N \left(\frac{\bar{r}_i}{\partial\varphi_i} \cdot \frac{\bar{r}_i}{\partial\varphi_i} \right).$$

Учитывая (2), (3) и (4), получим

$$\det B = (l^2 \sin^2 \omega)^N. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), а результат в (7), будем иметь

$$Z_p = (2\pi l^2 \sin^2 \omega m k T)^{N/2}.$$

Можно показать, что несобственный интеграл в (7) равномерно сходится, поэтому

$$Z = Z_p Z_\varphi.$$

Следовательно, вычисление средних от функций координат можно проводить без учета кинетической энергии цепи, действительно

$$\begin{aligned} \langle \Phi(\{\varphi_i\}) \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \Phi \exp \left(-\frac{K+U}{kT} \right) dp_1 \dots dp_N d\varphi_1 \dots d\varphi_N = \\ &= \frac{1}{Z_\varphi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \Phi \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) d\varphi_1 \dots d\varphi_N. \end{aligned}$$

Аналогично при определении средних значений обобщенных сил, соответствующих изменению параметров a_i , зависящих от координат, достаточно использовать только конфигурационную часть статистической суммы

$$\langle A_i \rangle = -\frac{\partial F}{\partial a_i} = kT \frac{\partial \ln Z_\varphi}{\partial a_i},$$

где $F = -kT \ln Z$ — свободная энергия системы.

Однако в других случаях (например, при вычислении теплоемкости цепи) учет Z_p существен.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. А. Вакуленко за постановку задачи и А. И. Чудновскому за внимание и полезные советы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
25 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, М., 1959. ² Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, М., 1964. ³ П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, М., 1971.