

**ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ**

N* Новосибирский
государственный
университет
*НАСТОЯЩАЯ НАУКА

Е. Г. Образовский

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРОВ

2-е издание

 **юрайт**
издательство

Е. Г. Образовский

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021



УДК 53(075.8)
ББК 22.3я73
О-23

Автор:

Образовский Евгений Гелиевич — кандидат химических наук, доцент теоретической физики физического факультета Новосибирского государственного университета.

Рецензент:

Дмитриев В. Ф. — доктор физико-математических наук, профессор Новосибирского национального исследовательского государственного университета, профессор кафедр теоретической физики и физики элементарных частиц физического факультета Новосибирского государственного университета.

Образовский, Е. Г.

О-23 Кинетика полимеров : учебное пособие для вузов / Е. Г. Образовский. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2021 ; Новосибирск : ИПЦ НГУ. — 209 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-14416-1 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-4437-0969-7 (ИПЦ НГУ)

Проект «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе издания (в том числе учебники и учебные пособия) по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах вузов. Все представленные в этой серии работы прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В учебном пособии рассмотрены равновесные и неравновесные свойства полимеров. Материал учебного пособия используется при изучении курса «Физическая кинетика», читаемого на физическом факультете Новосибирского государственного университета для магистров.

Предназначено для самостоятельной работы студентов физической, химической и других связанных с полимерными системами специальностей. Также может быть полезно преподавателям при подготовке задач для контроля знаний студентов в течение семестра и на экзаменах.

УДК 53(075.8)

ББК 22.3я73

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-534-14416-1

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-4437-0969-7

(ИПЦ НГУ)

© Образовский Е. Г., 2019

© Новосибирский государственный университет, 2019

© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Введение	5
1. Модели идеальной полимерной цепи	8
1.1. Гибкая полимерная цепь	8
1.2. Персистентная (полугибкая) полимерная цепь .	12
2. Идеальная полимерная цепь во внешнем поле	27
2.1. Полимерная цепь под действием растягивающей силы	29
2.2. Идеальная полимерная цепь в ограниченном объеме	36
2.3. Полимер в поле короткодействующего потенциала	39
2.4. Полимерная цепь в осцилляторном поле	44
2.5. Полимерная цепь с топологическими ограничениями	49
3. Взаимодействие между звеньями полимерной цепи	53
3.1. Теория среднего поля (теория Флори)	53
3.2. Теория возмущений	55
3.3. Вариационный принцип	69
3.4. Метод наглядной ренорм-группы	73
4. Когерентное рассеяние излучения полимером	78
4.1. Рассеяние излучения идеальным полимером . .	78
4.2. Рассеяние излучения реальной полимерной цепью	80
5. Кинетика полимеров	86
5.1. Уравнение Ланжевена для полимерной цепи . .	86



5.2. Динамика рассеяния излучения полимерной цепью	97
5.3. Растяжение полимерной цепи хаотическим потоком	98
5.4. Прохождение полимера сквозь нанопоры	103
5.5. Вытягивание полимера из потенциальной ямы .	106
5.6. Освобождение полимера из сферической мембраны	110
5.7. Кинетика образования полимеров	113
6. Материалы для семинаров	121
7. Приложение 1. Полимерная цепь в случайном окружении	144
8. Приложение 2. Формализм метода ренорм-группы	153
9. Приложение 3. Рассеяние излучения реальной цепью	164
10. Приложение 4. Аналогия полимер – магнетик	166
10.1. Критическое поведение n -векторной модели магнетика	166
10.2. Описание полимера n -векторной моделью . . .	180
11. Приложение 5. Моделирование полимеров	184
Список литературы	208



Введение

Поведение многих макроскопических систем на пространственных масштабах, много больших характерных атомных размеров, описываются плавно меняющимися функциями, т. е. сильные флуктуации атомных масштабов сглаживаются, как, например, в гидродинамике, где в уравнения движения входит плотность жидкости, усредненная по пространственным масштабам, много большим атомных. Однако существует большой класс систем, для которых существенны флуктуации от атомных до макроскопических масштабов. Поведение таких систем характеризуется рядом особенностей, одной из которых является сильное взаимодействие флуктуаций различного пространственного масштаба. К таким системам относятся и многие полимерные материалы, или “мягкое тело”, состоящие из цепных макромолекул с числом повторяющихся звеньев, мономеров, 10^4 – 10^9 .

Хотя изучение полимеров представляет значительный прикладной интерес, главной привлекательной особенностью является многообразие и сложность возникающих чисто физических задач. Значительный прогресс в понимании свойств полимеров был достигнут за счет применения таких современных методов теоретической физики, как диаграммная техника в теории возмущений, функциональные интегралы, метод ренорм-группы, метод реплик. Использование этих методов применительно к полимерным системам, описываемым классической статистической механикой, не усложнено релятивизмом и квантовой некоммутативностью и позволяет добиться большей наглядности.

Поведение полимерных систем качественно отличается от поведения обычных материалов и должно быть понято на основе изучения поведения отдельной макромолекулы. Мы будем рассматривать в основном гибкие линейные макромо-



лекулы, причем нас будет интересовать лишь пространственная конфигурация макромолекул, а не их электронные свойства. Более того, характерные пространственные масштабы, на которых мы будем изучать поведение макромолекул, значительно превосходят характерные размеры мономеров, так что детали химического строения полимеров не важны. Курс начинается с рассмотрения равновесных свойств идеальных полимерных цепей. Для наиболее распространенных моделей – гауссовой и персистентной, находятся конформационные свойства, описываемые функциями распределения расстояния между концами цепи, плотности мономерных звеньев. Далее рассматриваются изменения свойств полимерных цепей при наличии ограничений на их конформации – изменение размеров цепей под действием внешних полей и геометрических ограничений. В реальных полимерных цепях важны эффекты взаимодействия между звеньями цепи, во многих случаях сводящиеся к эффекту исключенного объема, который не могут занимать звенья цепи. На качественном уровне эффект взаимодействия рассматривается на основе вириального разложения свободной энергии и скейлингового подхода. Для количественного учета эффекта взаимодействия используются диаграммный метод теории возмущений, вариационный подход, метод ренормализационной группы. Рассмотрены также методы экспериментального определения конформации идеальных и реальных полимерных цепей по данным когерентного рассеяния излучения. Многие свойства полимеров могут быть получены с использованием аналогии поведения полимерных систем с критическим поведением n -векторной модели магнетика. Эффекты исключенного объема для полимеров получаются путем исключения замкнутых петель в диаграммном разложении n -векторной модели магнетика в пределе $n \rightarrow 0$. Неравновесные свойства полимерных цепей изучаются с использованием уравнений



Ланжевена и Фоккера – Планка. Рассматриваются некогерентное рассеяние излучения полимерной цепью и связь сечения рассеяния с автокорреляционной функцией плотности мономерных звеньев. Изучаются конформационные свойства полимеров в случайном потоке и динамика прохождения полимера через потенциальные барьеры. Уделено внимание вопросам кинетики образования полимерных цепей.

Теоретические закономерности проиллюстрированы данными численного моделирования рассматриваемых полимерных систем.

Интересные, но технически более сложные темы представлены в приложениях.

Автор выражает благодарность И. В. Колоколову, просмотревшему рукопись и рекомендовавшему ее издать, и Е. В. Подвигину, замечания которого способствовали существенному улучшению изложения материала первых двух глав.



1. Модели идеальной полимерной цепи

Идеальная модель макромолекулы – это цепочка фантомных звеньев, каждое из которых соединено с двумя ближайшими соседями по цепи и других взаимодействий и топологических ограничений нет. Эта идеальная цепь обладает тем или иным механизмом гибкости, так что помещенная в растворитель (“тепловую баню”), она принимает запутанную пространственную конфигурацию, соответствующую максимуму энтропии.

Прежде всего покажем, что для различных механизмов гибкости на достаточно больших масштабах поведение идеальной цепи описывается универсальным, т. е. не зависящим от микроскопических деталей строения, образом.

1.1. Гибкая полимерная цепь

Самая простая и предельно гибкая модель цепи – свободно-сочлененная – состоит из последовательности N шарнирно соединенных жестких сегментов длины l . На рис. 1 приведены данные моделирования свободно-сочлененной цепи, состоящей из $N = 2000$ звеньев.

Найдем вероятность $G_N(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N)$ того, что если один конец цепи из N звеньев находится в точке \mathbf{x}_0 , то другой конец будет находиться в точке \mathbf{x}_N . Для однородной системы эта вероятность будет зависеть только от расстояния между концами цепи $\mathbf{r} = \mathbf{x}_N - \mathbf{x}_0$. Ввиду независимости ориентаций отдельных сегментов цепи вероятность найти концы сегментов цепи в точках $\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ есть

$$G_N(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = g(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1)g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \dots g(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N), \quad (1)$$

где для свободно сочлененной цепи

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| - l)$$



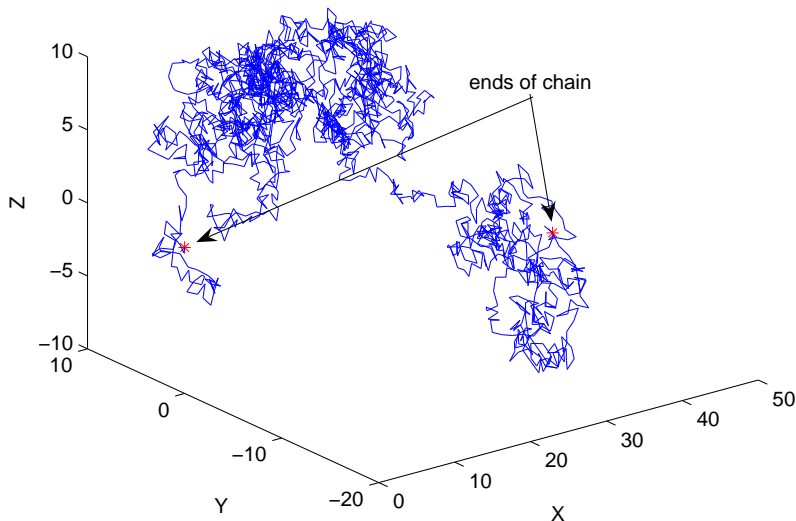


Рис. 1. Моделирование свободно-сочлененной цепи. Число звеньев цепи $N = 2000$, длина звена $l = 1$. Концы цепи отмечены звездочками

есть вероятность найти один конец мономера (жесткого стержня) в точке \mathbf{x}' , если другой конец находится в точке \mathbf{x} , с нормировкой

$$\int g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = 1.$$

Чтобы найти $G_N(\mathbf{r})$, нам нужно проинтегрировать по всем промежуточным положениям концов сегментов $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}$:

$$\begin{aligned} G_N(\mathbf{r}) &= \int G_N(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N = \mathbf{x}_0 + \mathbf{r}) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N-1} = \\ &= \int \delta \left[\sum_{i=0}^{N-1} \mathbf{y}_i - \mathbf{r} \right] \prod_{i=0}^{N-1} [g(\mathbf{y}_i) d\mathbf{y}_i], \end{aligned} \quad (2)$$



где $\mathbf{y}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i$. Используя интегральное представление δ -функции

$$\delta(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) d\mathbf{k},$$

получаем

$$G_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) g_k^N d\mathbf{k},$$

где

$$g_k = \int g(\mathbf{y}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{y}) d\mathbf{y}. \quad (3)$$

Для $g(\mathbf{y}) = (4\pi l^2)^{-1} \delta(|\mathbf{y}| - l)$ имеем

$$g_k = \frac{1}{4\pi l^2} \int_0^\infty \delta(|\mathbf{y}| - l) 2\pi y^2 dy \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \exp(iky \cos \theta) = \frac{\sin kl}{kl}.$$

Для $N \gg 1$ основной вклад дает область интегрирования $k \ll 1/l$, так что $(\sin(kl))/(kl) \approx 1 - k^2 l^2/6$ и g_k^N можно представить в виде

$$g_k^N \approx (1 - k^2 l^2/6)^N \approx e^{-k^2 l^2 N/6}. \quad (4)$$

Тогда

$$\begin{aligned} G_N(\mathbf{r}) &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} e^{-ik_x r_x - k_x^2 l^2 N/6} \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_y}{2\pi} e^{-ik_y r_y - k_y^2 l^2 N/6} \right) \cdot \\ &\cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_z}{2\pi} e^{-ik_z r_z - k_z^2 l^2 N/6} \right) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2Nl^2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 2 приведена функция распределения z -компоненты расстояния между концами цепи, полученная моделированием свободно-сочлененной цепи, и проведено сравнение с теоретическим предсказанием. Чтобы найти плотность звеньев цепи $n(\mathbf{r})$ на расстоянии \mathbf{r} от начала координат, где находится один конец цепи, необходимо учесть, что в данной области



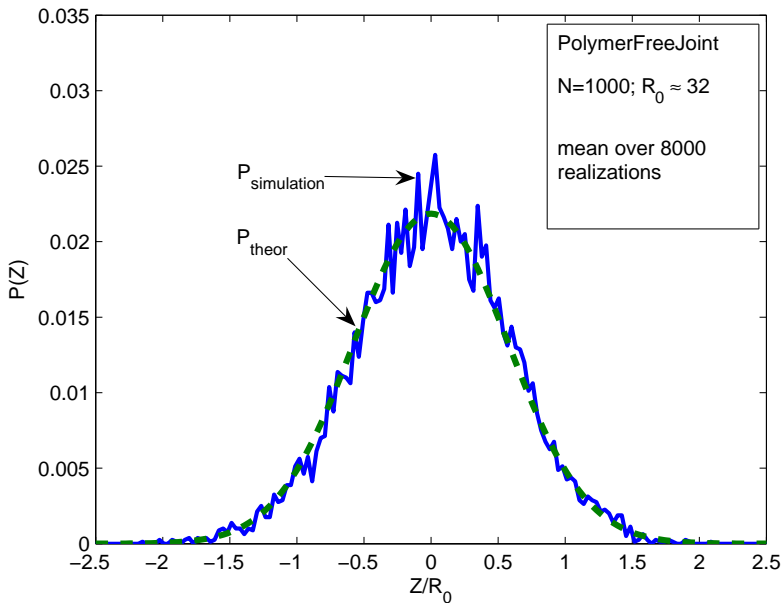


Рис. 2. Функция распределения z -компоненты расстояния между концами цепи, полученная моделированием свободно-сочлененной цепи. Данные усреднены по 8000 реализациям. Число звеньев цепи $N = 1000$, длина звена $l = 1$, $R_0 = \sqrt{N}l \approx 32$

пространства \mathbf{r} может оказаться любое звено m цепи:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \int d^3R G_m(\mathbf{0}, \mathbf{r}) G_{N-m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \left(\frac{3}{2\pi m l^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2ml^2}}. \quad (6)$$

Для плотности числа звеньев как функции z -компоненты получаем

$$n(z) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \left(\frac{3}{2\pi m l^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z^2}{2ml^2}}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведены данные сравнения приведенного выше



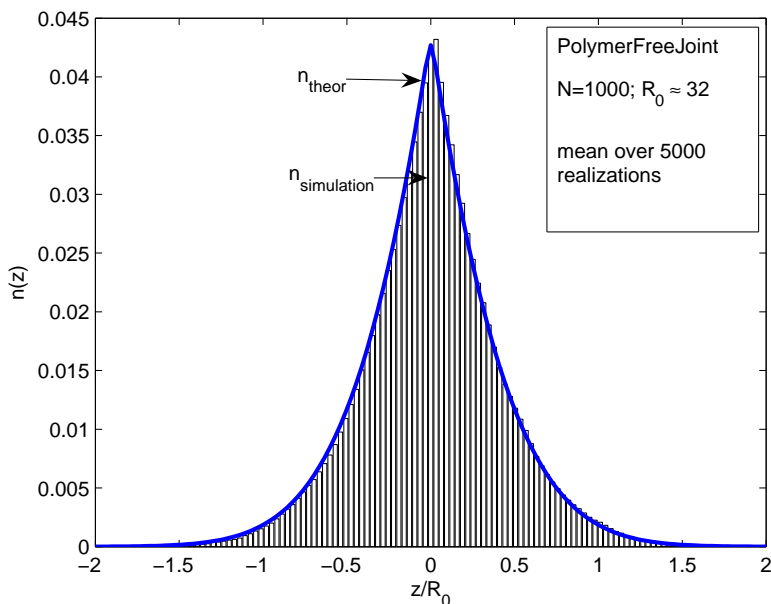


Рис. 3. Плотность числа звеньев цепи как функция z , полученная моделированием свободно-сочлененной цепи. Данные усреднены по 5000 реализациям. Число звеньев цепи $N = 1000$, длина звена $l = 1$, $R_0 = \sqrt{N}l \approx 32$

выражения с результатами численного моделирования для свободно-сочлененной цепи.

1.2. Персистентная (полугибкая) полимерная цепь

Другая предельная модель — модель “жесткой” или персистентной цепи, рассматриваемой в виде слабо изгибающейся упругой однородной нити.

Рассмотрим для начала движение в плоскости, скажем xz , где ось z выбрана вдоль первоначального направления цепи. Изменение смещения x в перпендикулярном к оси z направлении обусловлено многими случайными изгибами. На

небольшом участке цепи Δz радиус кривизны можно считать приближенно постоянным, и вероятность такой конфигурации

$$G[z, x(z); z + \Delta z, x(z + \Delta z)] \sim \exp \left[-\frac{E}{2T} \left(\frac{d^2 x}{dz^2} \right)^2 \Delta z \right]. \quad (8)$$

Здесь x – смещение цепи от оси z , E – модуль Юнга, характеризующий упругость цепи, T – температура среды, в которую помещена цепь. Величина T/E есть среднеквадратичный угол изгиба цепи на единичной длине, который мы обозначим Θ_0^2 . Вероятность найти участки цепи с координатами $(x_1, z_1; x_2, z_2; \dots; x_N, z_N)$ дается произведением полученных выше вероятностей для каждого отрезка $(x_i, z_i; x_{i+1}, z_{i+1})$, и эта величина определяет вероятность данной траектории частицы (если опустить пока вопрос о нормировке).

Если нас интересуют лишь начальная и конечная точки траектории, мы должны проинтегрировать вероятность данной траектории по промежуточным положениям звеньев цепи. Формально переходя к пределу $N \rightarrow \infty$, мы получаем выражение для вероятности найти участок цепи на расстоянии ρ от оси z , направленный под углом $\theta \approx d\rho/dz$ после прохождения расстояния z , если в начале координат цепь была направлена вдоль оси z , в виде интеграла по траекториям (о чем напоминает обозначение $\mathcal{D}x(s)$):

$$G[0; z, \rho, \theta] \sim \int_{x(0)=0, \frac{dx}{dz}(0)=0}^{x(z)=\rho, \frac{dx}{dz}(z)=\theta} \mathcal{D}x(s) \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^z \left(\frac{d^2 x}{ds^2} \right)^2 ds \right]. \quad (9)$$

На рис. 4 приведены данные моделирования персистентной цепи с закрепленными концами, показывающие ее типичные конформации.



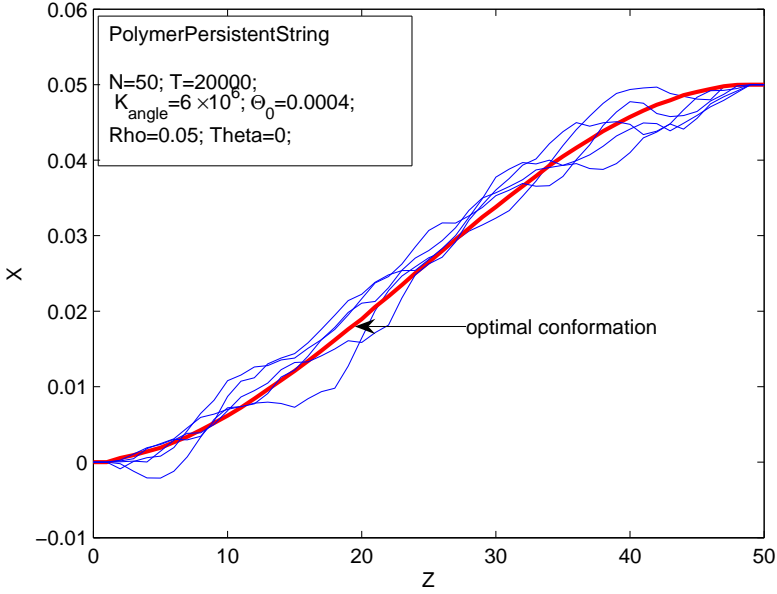


Рис. 4. Характерные конформации (траектории) персистентной цепи, один конец которой закреплен в начале координат и направлен по оси z , а другой конец находится на расстоянии $\rho = 0.05$ и направлен параллельно оси z . Показана также оптимальная (наиболее вероятная) траектория. Число звеньев цепи $N = 50$, длина звена $l = 1$

Наибольший вклад в вероятность (9) вносят конфигурации цепи (траектории), обеспечивающие минимум функционала

$$F[x(s)] = \int_0^z \left(\frac{d^2 x}{ds^2} \right)^2 ds. \quad (10)$$

Приравнивая нулю вариацию этого функционала

$$\delta F[x(s)] = 2 \int_0^z \frac{d^4 x}{ds^4} \delta x ds, \quad (11)$$

где мы дважды проинтегрировали по частям и использовали



граничные условия

$$\left. \frac{d\delta x}{ds} \right|_{s=0,z} = \delta x(s) \Big|_{s=0,z} = 0, \quad (12)$$

получим уравнение на траекторию $\bar{x}(s)$ (рис. 4), обеспечивающую минимум функционала F , в виде

$$\frac{d^4 \bar{x}}{ds^4} = 0, \quad \rightarrow \quad \bar{x}(s) = As^3 + Bs^2, \quad (13)$$

где коэффициенты A и B находятся из условий

$$\delta \bar{x} \Big|_{s=z} = \rho, \quad \frac{d\bar{x}}{ds} \Big|_{s=z} = \theta \quad (14)$$

и равны

$$A = \frac{z\theta - 2\rho}{z^3}, \quad B = \frac{3\rho - z\theta}{z^2}. \quad (15)$$

Представим произвольную траекторию $x(s)$ в виде $x(s) = \bar{x}(s) + y(s)$. Тогда функционал F с учетом оптимальности траектории $\bar{x}(s)$ становится равным

$$F[x(s)] = \int_0^z \left(\frac{d^2 \bar{x}}{ds^2} \right)^2 ds + \int_0^z \left(\frac{d^2 y}{ds^2} \right)^2 ds. \quad (16)$$

Поскольку $\mathcal{D}x(s) = \mathcal{D}y(s)$, получим

$$\begin{aligned} G[0; z, \rho, \theta] \sim & \int_{y(0)=0, \frac{dy}{ds}(0)=0}^{y(z)=0, \frac{dy}{ds}(z)=0} \mathcal{D}y(s) \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^z \left(\frac{d^2 y}{ds^2} \right)^2 ds \right] \times \\ & \times \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^z \left(\frac{d^2 \bar{x}}{ds^2} \right)^2 ds \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, вся интересующая нас информация заключена в последнем экспоненциальном множителе, а интеграл по траекториям $y(s)$, описывающим отклонения от



оптимальной, просто входит в нормировочный множитель. Вычислив

$$\int_0^z \left(\frac{d^2 \bar{x}}{ds^2} \right)^2 ds = 4(3A^2 z^3 + 3ABz^2 + B^2 z) = \frac{12}{z^3} \left(\rho - \frac{z\theta}{2} \right)^2 + \frac{\theta^2}{z}, \quad (18)$$

получим

$$G(0; \rho, \theta, z) = \text{Const} \cdot \exp \left[-\frac{6}{\Theta_0^2 z^3} \left(\rho - \frac{z\theta}{2} \right)^2 - \frac{\theta^2}{2\Theta_0^2 z} \right]. \quad (19)$$

Интегрируя по новой переменной $\rho' = \rho - z\theta/2$, получим

$$\langle \theta_x^2 \rangle = \Theta_0^2 z. \quad (20)$$

Выделяя в выражении (19) полный квадрат по θ

$$G(0; \rho, \theta, z) = \text{Const} \cdot \exp \left[-\frac{2}{\Theta_0^2 z} \left(\theta - \frac{3\rho}{2z} \right)^2 - \frac{3\rho^2}{2\Theta_0^2 z^3} \right] \quad (21)$$

и интегрируя по $\theta' = \theta - 3\rho/2z$, получим

$$\langle \rho_x^2 \rangle = \frac{\Theta_0^2}{3} z^3. \quad (22)$$

Из выражения (19) находим

$$\langle \rho'^2 \rangle = \langle (\rho - z\theta/2)^2 \rangle = \frac{\Theta_0^2}{12} z^3, \quad (23)$$

так что получим

$$\langle \rho_x \theta_x \rangle = \frac{\Theta_0^2}{2} z^2. \quad (24)$$

На рис. 5 проведено сравнение данных численного моделирования с теоретическими для $\langle \rho_x^2 \rangle$, $\langle \rho_x \theta_x \rangle$, $\langle \theta_x^2 \rangle$.

Рассмотрим теперь достаточно большие участки цепи, на которых она может сильно изгибаться. Введем единичный



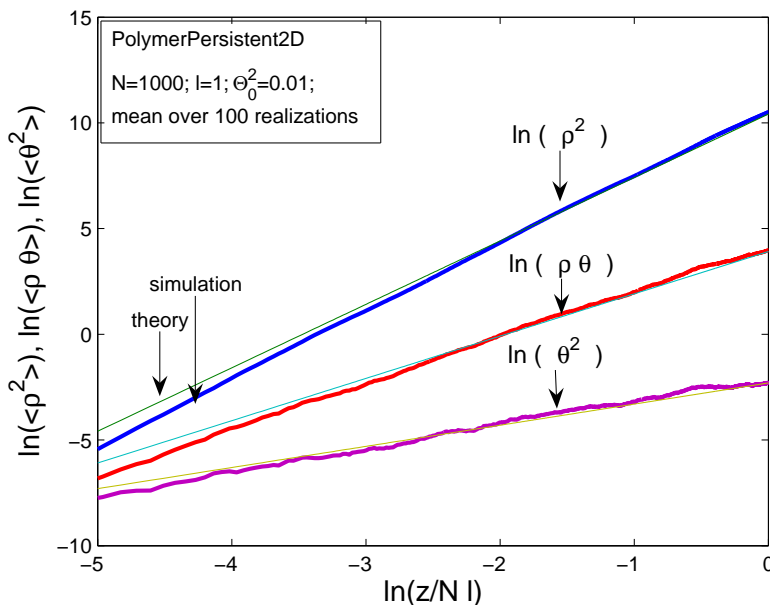


Рис. 5. Моделирование персистентной цепи. Число звеньев цепи $N = 1000$, длина звена $l = 1$

вектор направления цепи \mathbf{u} . Для каких-либо последовательных вдоль цепи трех точек a, b, c (рис. 6) найдем среднее по возможным изгибам цепи от $(\mathbf{u}_c \mathbf{u}_a) = \cos \theta_{ac}$. Выберем прямоугольную систему координат с осью z вдоль \mathbf{u}_b и выразим эту величину через $(\mathbf{u}_a \mathbf{u}_b)$ и $(\mathbf{u}_b \mathbf{u}_c)$:

$$\begin{aligned} \cos \theta_{ac} &= u_{az}u_{cz} + u_{ax}u_{cx} + u_{ay}u_{cy} = \\ &= \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} + \sin \theta_{ab} \sin \theta_{ac} \cos \phi, \end{aligned}$$

где ϕ – угол между проекциями векторов \mathbf{u}_a и \mathbf{u}_c на плоскость xy . Используя независимость изгибов участков цепи ab и bc , а также учитывая, что $\langle \cos \phi \rangle = 0$, имеем

$$\langle \cos \theta_{ac} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \rangle \langle \cos \theta_{bc} \rangle.$$



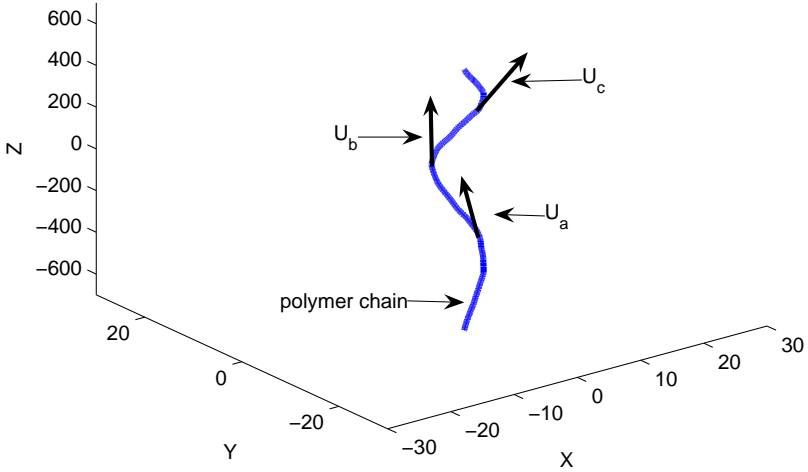


Рис. 6. Характерная конформация (траектории) персистентной цепи на небольшом участке. Показаны касательные к цепи единичные векторы u_a, u_b, u_c

Последнее уравнение можно переписать так:

$$\langle \cos \theta(s + s') \rangle = \langle \cos \theta(s) \rangle \langle \cos \theta(s') \rangle.$$

Здесь s, s' – контурные длины участков цепи ab и bc . Данные численного моделирования, приведенные на рис. 7, подтверждают это равенство. Решение этого уравнения в силу произвольности s, s' имеет вид

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/l_p), \quad (25)$$

где l_p – так называемая персистентная длина. На рис. 8 показано сравнение данных моделирования персистентной полимерной цепи с полученным теоретическим результатом.



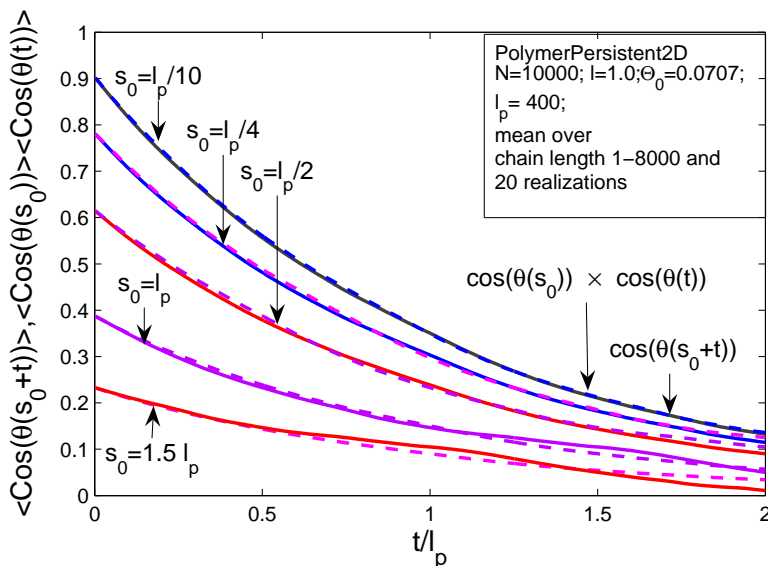


Рис. 7. Парный коррелятор направления звеньев полимерной персистентной цепи, разделенных контурной длиной s

Видно, что участки цепи, разделенные расстояниями вдоль контура цепи $s \gg l_p$, ведут себя как полностью независимые. Тогда можно выбрать точки на цепи $\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ достаточно далекими друг от друга по контуру цепи, так что вероятность $G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ всегда можно представить в виде $\prod_{i=0}^{N-1} g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1})$. Для достаточно длинных цепей, $L \gg l_p$, и произвольной функции $g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1})$ имеем

$$\begin{aligned}
 g_k &= \int g(\mathbf{y}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{y}) d\mathbf{y} = \\
 &= \int g(\mathbf{y}) \left\{ 1 + i\mathbf{k}\mathbf{y} - \frac{(\mathbf{k}\mathbf{y})^2}{2} \right\} d\mathbf{y} = 1 - \frac{k^2 l^2}{6}
 \end{aligned}$$

при $kl \ll 1$. Тогда $g_k^N \approx \exp(-Nk^2 l^2/6)$, и мы получаем для



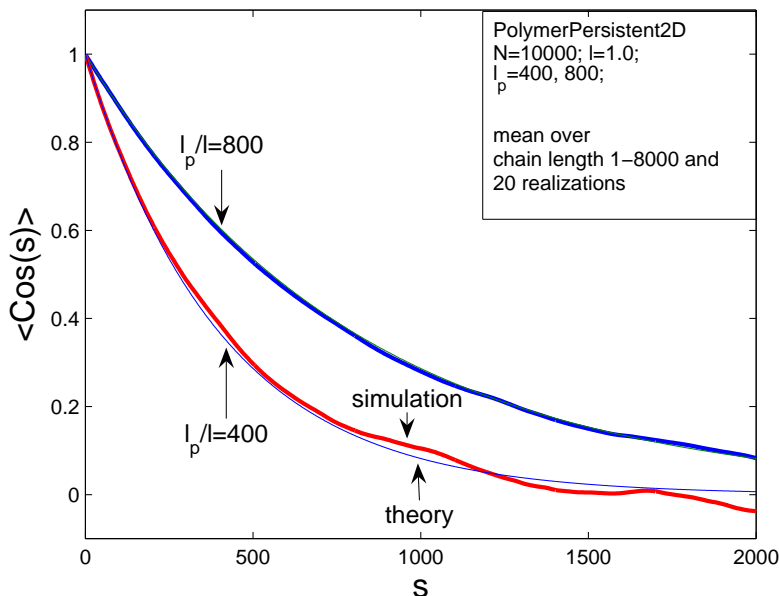


Рис. 8. Парный коррелятор направления звеньев полимерной персистентной цепи, разделенных контурной длиной s

любого механизма гибкости идеальной цепи гауссово распределение (5). Реально значение персистентной длины может меняться от 100 нм для полистирола до 5000 нм для ДНК.

На рис. 9 показаны типичные конфигурации полимерных цепей.

Полезно привести другой вывод соотношения (25) для случая произвольного изгиба полимерной цепи в плоскости. Параметризуем компоненты единичного вектора \mathbf{u} углом θ его наклона к оси z : $(u_z, u_x) = (\cos(\theta), \sin(\theta))$. Тогда вероятность найти определенную конфигурацию цепи длиной L_0 , описы-



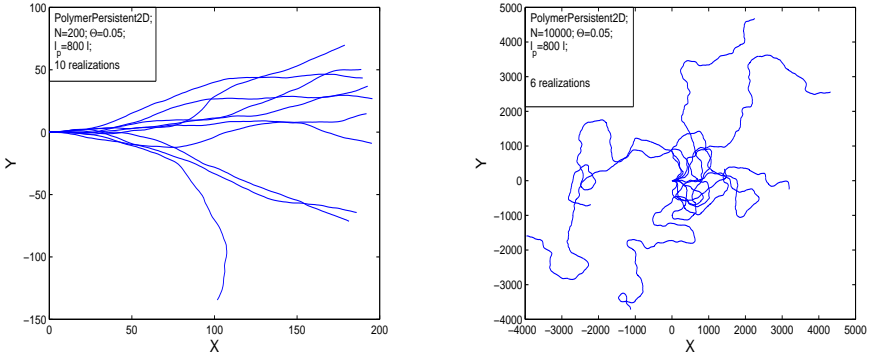


Рис. 9. Конфигурации полимерной персистентной цепи на малых (Nl_p слева) и больших (Nl_p справа) масштабах

ваемую функцией $x(s)$, пропорциональна

$$e^{-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^{L_0} \left(\left(\frac{du_x}{ds} \right)^2 + \left(\frac{du_z}{ds} \right)^2 \right) ds} = e^{-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^{L_0} \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds}. \quad (26)$$

Следовательно, интересующая нас величина $\mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(t)$ будет даваться интегралом по всем возможным конфигурациям цепи

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(t) &= \cos[\theta(t) - \theta(t)] = \exp[i(\theta(t) - \theta(t))] = \\ &= Z^{-1} \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^{L_0} \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds + i(\theta(t) - \theta(t)) \right] \mathcal{D}\theta(s), \end{aligned} \quad (27)$$

где нормировочный множитель равен

$$Z = \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^{L_0} \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds \right] \mathcal{D}\theta(s). \quad (28)$$



можно разложить функцию $\theta(s)$ в ряд Фурье

$$\theta(s) = \frac{1}{\sqrt{L_0}} \sum_k e^{iks} \theta_k, \quad (29)$$

накладывая периодические граничные условия

$$\theta(s + L_0) = \theta(s),$$

что приводит к соотношению

$$k = 2\pi n/L_0, \quad \text{где} \quad n = \pm 1, \pm 2, \quad (30)$$

Если выбрать достаточно большое значение L_0 , то данное условие не влияет на коррелятор $\mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(t')$ при $t, t' \ll L_0$. Используя значение интеграла

$$\frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} e^{i(k_1+k_2)s} ds = \delta_{k_1, -k_2}, \quad (31)$$

следующего из периодичных граничных условий, получаем

$$\int_0^{L_0} \frac{d\theta}{ds} \frac{d\theta}{ds} ds = \sum_k k^2 \theta_k \theta_{-k}, \quad (32)$$

а также

$$i(\theta(t) - \theta(t')) = \frac{i}{\sqrt{L_0}} \sum_k e^{ikt} - e^{ikt'} \theta_k \equiv \sum_k \theta_k h_{-k}, \quad (33)$$

где для краткости введено обозначение

$$h_{-k} = \frac{i}{\sqrt{L_0}} (e^{ikt} - e^{ikt'}). \quad (34)$$

где мерой интегрирования в (40) будет

$$\mathcal{D}\theta(s) \rightarrow \prod_k d\theta_k. \quad (35)$$



Введем также обозначение $\alpha_k = k^2/(2\Theta_0^2)$ и перепишем показатель экспоненты в (40) в виде

$$\sum_k (\alpha_k \theta_k \theta_{-k} - \theta_k h_{-k}). \quad (36)$$

Выделим квадратичную по θ_k часть в этом выражении с помощью замены переменных:

$$\theta_k = \theta'_k + \beta_k h_k. \quad (37)$$

При выборе коэффициента

$$\beta_k = 1/(2\alpha_k) \quad (38)$$

линейные по θ'_k члены исчезают, и мы получаем

$$\sum_k (\alpha_k \theta_k \theta_{-k} - \theta_k h_{-k}) = \sum_k \alpha_k \theta'_k \theta'_{-k} - \sum_k h_k h_{-k}/(4\alpha_k). \quad (39)$$

Тогда числитель в (40) перепишется в виде

$$\begin{aligned} & \int \exp \left[-\frac{1}{2\Theta_0^2} \int_0^{L_0} \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds + i(\theta(t) - \theta(t')) \right] \mathcal{D}\theta(s) = \\ & = \int \exp \left[-\sum_k \alpha_k \theta'_k \theta'_{-k} \right] \prod_k d\theta'_k \exp \left(-\sum_k h_k h_{-k}/(4\alpha_k) \right). \end{aligned} \quad (40)$$

Аналогично получаем такой же интеграл для Z , так что

$$\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(t') \rangle = \exp \left(-\sum_k h_k h_{-k}/(4\alpha_k) \right). \quad (41)$$

Показатель экспоненты после возвращения к прежним обо-



значениям равен

$$\begin{aligned} \sum_k h_k h_{-k} / (4\alpha_k) &= \frac{\Theta_0^2}{L_0} \sum_k \frac{1 - \cos(k(t - t'))}{k^2} = \\ &= \Theta_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{1 - \cos(k(t - t'))}{k^2} = \Theta_0^2 |t - t'| / 2. \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь использован переход от суммирования по k к интегрированию

$$\frac{1}{L_0} \sum_k (...) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} (...). \quad (43)$$

Таким образом, получаем значение персистентной длины

$$l_p = 2/\Theta_0^2. \quad (44)$$

Можно получить более точное описание перехода от масштабов контурной длины полимерной цепи $L \ll l_p$ к масштабам $L \gg l_p$. Найдем среднее значение квадрата расстояния между концами цепи. Имеем

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{u}(s) ds.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \int_0^L ds \int_0^L ds' \langle \mathbf{u}(s) \mathbf{u}(s') \rangle = \int_0^L ds \int_0^L ds' \exp(-|s - s'|/l_p) = \\ &= 2l_p^2 \left(\frac{L}{l_p} - 1 + \exp(-L/l_p) \right). \end{aligned} \quad (45)$$

На рис. 10 показаны теоретическая зависимость средне-квадратичного расстояния между концами полимерной цепи



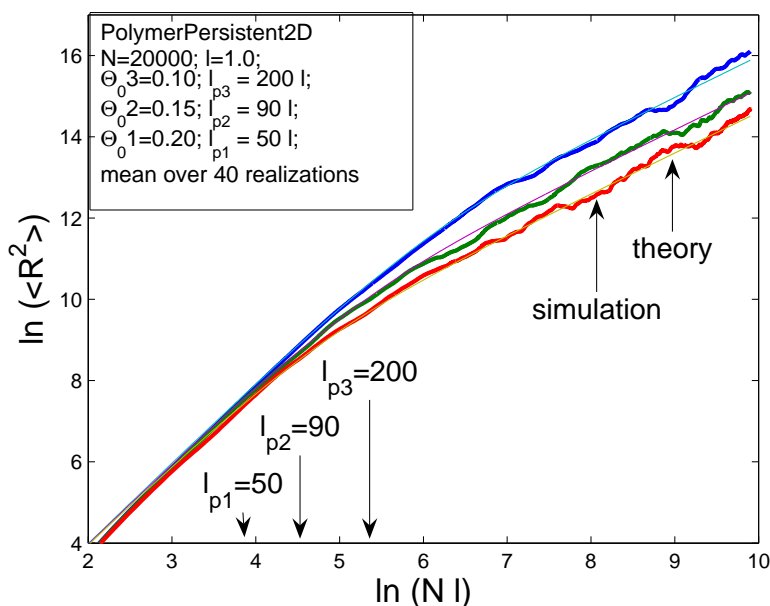


Рис. 10. Зависимость среднеквадратического расстояния между концами цепи R^2 от длины $L = Nl$ персистентной цепи

R^2 в зависимости от ее длины L при фиксированном значении персистентной длины и данные моделирования. Наблюдается переход от персистентного поведения цепи при $L \ll l_p$ к гауссовой цепи при $L \gg l_p$. В двух предельных случаях $L \ll l_p$ и $L \gg l_p$ получим для R^2

$$R^2 = \begin{cases} \frac{L^2(1 - L/(3l_p))}{2l_p L} & \text{если } L \ll l_p; \\ L & \text{если } L \gg l_p. \end{cases} \quad (46)$$

Из выражения для R^2 при $L \gg l_p$ следует, что эффективная гауссова длина персистентной цепи равна удвоенному значению персистентной длины.

эксперимент размеры полимерной цепи на достаточ-

но больших расстояниях сильно флуктуируют. Например, на рис. 1 видно, что распределение звеньев одной цепи слабо напоминает гауссово распределение. Вычислим среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\langle R^2 \rangle$ и его вариацию $\langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle$ для пространства d измерений, в котором функция распределения имеет вид

$$G_N(\mathbf{R}) = \left(\frac{d}{2\pi N l^2} \right)^{d/2} \exp \left(-\frac{d R^2}{2 N l^2} \right).$$

Имеем

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &\equiv \int P_N(\mathbf{R}) R^2 d\mathbf{R} = \frac{\int A e^{-\alpha R^2} R^2 d\mathbf{R}}{\int A e^{-\alpha R^2} d\mathbf{R}} = \\ &= -\frac{d}{d\alpha} \ln \int e^{-\alpha R^2} d\mathbf{R} = \frac{d}{2\alpha} = N l^2, \end{aligned}$$

где $\alpha \equiv d/(2Nl^2)$.

$$\begin{aligned} \langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle &= \langle R^4 \rangle - (\langle R^2 \rangle)^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha} \right)^2 = \\ &= \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha} \right) = \frac{d}{2\alpha^2} = \frac{2}{d} N^2 l^4, \end{aligned}$$

где $Z = \int e^{-\alpha R^2} d\mathbf{R}$. Видно, что относительные флуктуации среднеквадратичного расстояния между концами цепи велики:

$$\frac{\langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle}{(\langle R^2 \rangle)^2} = \frac{2}{d}$$

(напомним, что d – размерность пространства).



2. Идеальная полимерная цепь во внешнем поле

Итак, мы нашли, что на достаточно больших масштабах (но еще микроскопических) конфигурацию любой идеальной цепи можно описать достаточно подробно положением точек цепи $\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_N$ (это микросостояние цепи), и вероятность этой конфигурации цепи описывается произведением гауссовых функций

$$G(\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_N) = g(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1) \dots g(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N),$$

где

$$g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}) = \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} \exp \left[-\frac{d(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i+1})^2}{2l^2} \right].$$

Эта модель еще называется “бусинки на пружинках”.

Рассмотрим теперь поведение цепи во внешнем поле, достаточно слабо меняющемся на расстояниях порядка размера звена. Обозначим через $\phi(\mathbf{x}_i)$ потенциальную энергию i -го звена. Тогда выражение для вероятности найти один конец цепи в точке \mathbf{x}_N , если другой расположен в точке \mathbf{x}_0 , принимает вид:

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) = \int \prod_{i=0}^{N-1} g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}) \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{x}_i)}{T} \right) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N-1}. \quad (47)$$

Из этого выражения получается рекуррентное соотношение

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_{N+1}, N+1) = \int G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) Q(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_{N+1}) d\mathbf{x}_N, \quad (48)$$

где

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G(\mathbf{x}', 0; \mathbf{x}, 1) = g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \exp \left(-\frac{\phi(\mathbf{x})}{T} \right) \quad (49)$$



есть ядро интегрального оператора перехода. В операторной форме (48) имеет вид:

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_{N+1}, N+1) = \hat{Q}G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N). \quad (50)$$

Можно получить дифференциальное уравнение для функции Грина в случае потенциала, слабо меняющегося на расстояниях порядка длины звена l . Из (47) следует, что имеет место тождество

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N+n) = \int d\mathbf{x}'' G(\mathbf{x}, \mathbf{x}''; n) G(\mathbf{x}'', \mathbf{x}'; N). \quad (51)$$

Рассмотрим случай $n \ll N$, тогда заметный вклад в интеграл дает лишь область $|\mathbf{x} - \mathbf{x}''| \leq n^{1/2}l$ и, поскольку в этой области потенциал меняется слабо, из (47) можно получить

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}''; n) \approx \exp\left(-\frac{n\phi(\mathbf{x})}{T}\right) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}''; n).$$

Кроме того, можно разложить плавно меняющуюся для $N \gg 1$ функцию Грина $G(\mathbf{x}'', \mathbf{x}'; N)$ вблизи точки \mathbf{x} по малому параметру $(\mathbf{x} - \mathbf{x}'')^2/Nl^2$, т. е. n/N :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}'', \mathbf{x}'; N) \approx & \left(1 - (\mathbf{x} - \mathbf{x}'')_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_\alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'')_\alpha (\mathbf{x} - \mathbf{x}'')_\beta \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_\alpha \partial \mathbf{x}_\beta}\right) G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N). \end{aligned} \quad (52)$$

Подставляя это выражение в правую часть (51), разлагая левую часть (51) по n и учитывая, что

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x}'' (\mathbf{x} - \mathbf{x}'') g(\mathbf{x} - \mathbf{x}'', n) &= 0, \\ \int d\mathbf{x}'' \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}'')_\alpha (\mathbf{x} - \mathbf{x}'')_\beta g(\mathbf{x} - \mathbf{x}'', n) &= \frac{nl^2}{6} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned}$$



и $\phi(\mathbf{x}) \ll T$, получим

$$\left[\frac{\partial}{\partial N} - \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{\phi(\mathbf{x})}{T} \right] G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N) = 0. \quad (53)$$

Итак, мы получили уравнение диффузии во внешнем поле, оно же уравнение Шредингера для мнимого времени, а это позволяет использовать в полимерных задачах мощный аппарат квантовой механики.

Таким образом, функция $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N)$ является функцией Грина для уравнения (53). Тожество для функции Грина $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ при $N = 0$ эквивалентно начальному условию

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N) = 0 \quad \text{при} \quad N < 0.$$

2.1. Полимерная цепь под действием растягивающей силы

Гибкая полимерная цепь

Рассмотрим модель свободно-сочлененной цепи из N звеньев длиной l , один конец которой закреплен в начале координат, а на другой действует растягивающая внешняя сила \mathbf{F} , направленная вдоль оси z . Действие внешней силы \mathbf{F} на каждое звено полимерной цепи эквивалентно действию потенциала $\phi(\mathbf{r}_i) = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}_i$, где \mathbf{r}_i — радиус вектор i -го звена. Типичные конформации (пространственные конфигурации) цепи под действием силы приведены на рис. 11.

Среднее расстояние между концами цепи вдоль оси z , \bar{R}_z , в этом случае находится из

$$\bar{R}_z = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l \mu_i \right) e^{\beta F l \mu_i} 2\pi d(\mu_i), \quad (54)$$



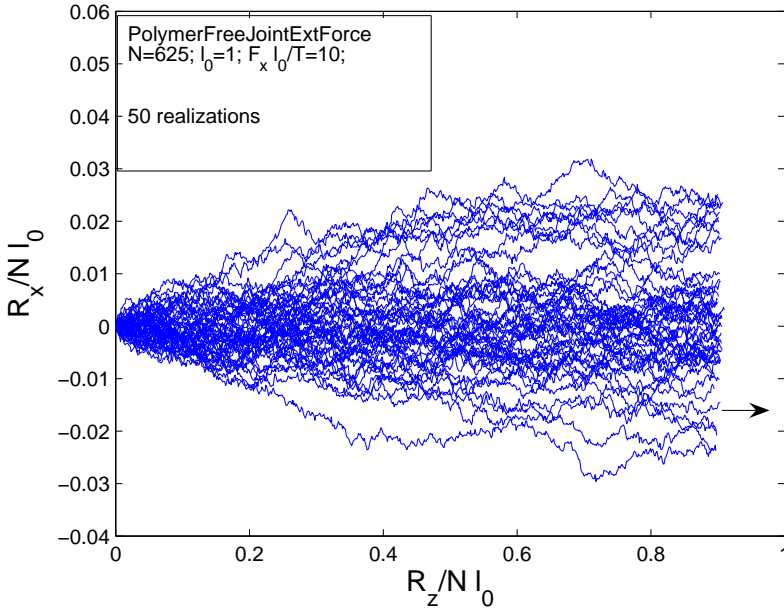


Рис. 11. 50 реализаций конформаций свободно-сочлененной цепи под действием растягивающей силы $F l_0 / T = 10$. Число звеньев цепи $N = 625$, длина звена $l = 1$

где статсумма Z равна

$$Z = \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \mu_i} 2\pi d(\mu_i), \quad (55)$$

$\beta = 1/T$ – обратная температура, $\mu_i = \cos \theta_i$, а θ_i – угол между i -м звеном и направлением внешней силы \mathbf{F} . Вычисляя



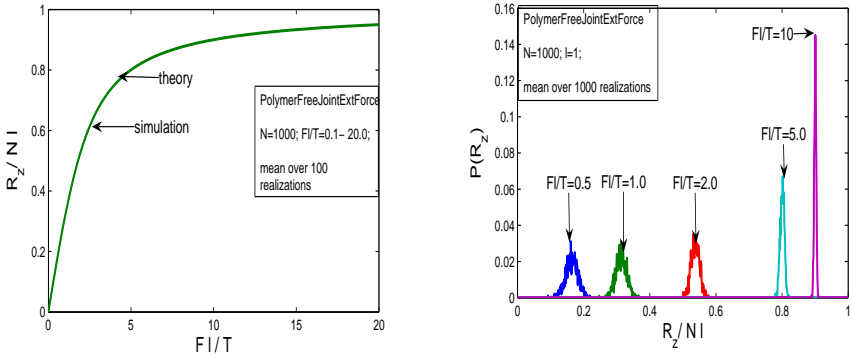


Рис. 12. Продольное растяжение цепи под действием внешней силы F (слева). Функция распределения продольного растяжения цепи для нескольких значений растягивающей силы (справа). Число звеньев цепи $N = 1000$, длина звена $l = 1$

интегралы, получаем

$$\begin{aligned}
 \bar{R}_z &= N \frac{\int_{-1}^{+1} l \mu_i e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)} = \\
 &= \frac{N}{\beta F} \left[\frac{\beta F l (e^{\beta F l} + e^{-\beta F l})}{e^{\beta F l} - e^{-\beta F l}} - 1 \right].
 \end{aligned} \tag{56}$$

Зависимость величины продольного растяжения цепи от растягивающей силы приведена на рис. 12 (слева).

Для слабого растяжения, $\beta F l \ll 1$,

$$\bar{R}_z \approx \frac{1}{3} N l^2 \beta F, \tag{57}$$

тогда как для сильного растяжения, $\beta F l \gg 1$,

$$\bar{R}_z \approx N l - \frac{N}{\beta F}. \tag{58}$$

Как видно на рис. 11, наблюдаются заметные флуктуации продольных и поперечных размеров цепи. Функция рас-

пределения продольного растяжения цепи для нескольких значений растягивающей силы приведены на рис. 12 (*слева*), полученные по данным моделирования растяжения для свободно-сочлененной цепи, состоящей из $N = 1000$ звеньев.

Чтобы найти величину флуктуаций продольного растяжения цепи, наблюдаемую на рис. 12 (*справа*), вычислим сначала $\overline{R_z^2}$:

$$\begin{aligned}
 \overline{R_z^2} &= \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l \mu_i \right)^2 e^{\beta F l \mu_i} 2\pi d(\mu_i) = \\
 &= \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l^2 \mu_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} l^2 \mu_i \mu_j \right) e^{\beta F l \mu_i} 2\pi d(\mu_i) = \\
 &= N l^2 \left[\frac{\int_{-1}^{+1} (\mu_i^2) e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)} + (N-1) \left(\frac{\int_{-1}^{+1} (\mu_i) e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \mu_i} d(\mu_i)} \right)^2 \right] \\
 &= l^2 \left(N - \frac{2\bar{R}_z}{\beta F l^2} \right) + \frac{(N-1)\bar{R}_z^2}{N}.
 \end{aligned} \tag{59}$$

Тогда получаем среднеквадратичное отклонение $\overline{\Delta R_z^2}$ продольного растяжения цепи в виде

$$\overline{\Delta R_z^2} = l^2 \left(N - \frac{2\bar{R}_z}{\beta F l^2} \right) - \frac{\bar{R}_z^2}{N}. \tag{60}$$

В пределе сильных растяжений $\beta F l \gg 1$ среднеквадратичное отклонение $\overline{\Delta R_z^2} = N/(\beta F)^2$ не зависит от l .

Среднее значение отклонения в поперечном к оси z направлении равно нулю, среднеквадратичное отклонение $\overline{\rho^2}$



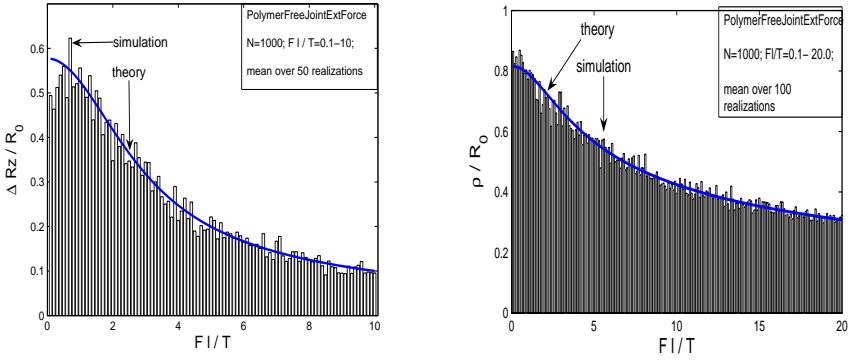


Рис. 13. Среднеквадратичное отклонение в продольном (слева) и поперечном (справа) к действию растягивающей силы направлении. Число звеньев цепи $N = 1000$, длина звена $l = 1$, $R_0 = \sqrt{Nl^2}$

находится из

$$\overline{\rho^2} = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l \sin \theta_i \right)^2 e^{\beta F l \cos \theta_i} 2\pi d(\cos \theta_i). \quad (61)$$

С учетом независимости ориентации звеньев цепи в поперечном направлении $\langle \sin \theta_i \sin \theta_j \rangle = \delta_{ij}(1 - \langle \cos^2 \theta_j \rangle)$, получим

$$\overline{\rho^2} = Nl^2 \frac{\int_{-1}^{+1} (1 - \cos^2 \theta_i) e^{\beta F l \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)} = \frac{2\bar{R}_z}{\beta F}. \quad (62)$$

В пределе сильных растяжений $\beta F l \gg 1$ среднеквадратичное отклонение в поперечном направлении $\overline{\rho^2} = 2Nl/(\beta F)$.

Персистентная полимерная цепь

Рассмотрим растяжение персистентной цепи в двух измерениях под действием силы F в случае достаточно больших сил, при которых угол изгиба цепи $\theta \ll 1$. В этом случае

энергию цепи $U(F)$ можно представить как

$$U(F) = -F \int_0^{L_0} \cos(\theta(s)) ds \approx -FL_0 + \frac{F}{2} \int_0^{L_0} \theta^2(s) ds. \quad (63)$$

Тогда вероятность найти конформацию цепи, описываемую кривой $\theta(s)$, пропорциональна

$$e^{-\int_0^{L_0} \left[\frac{1}{2\Theta_0^2} \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 + \frac{F}{2T} \theta^2 \right] ds} = e^{(1/2) \sum_k (k^2/\Theta_0^2 + F/T) \theta_k \theta_{-k}}. \quad (64)$$

Продольный размер цепи равен

$$\bar{R}_z = \int_0^{NL} \langle \cos \theta(s) \rangle ds \approx NL - \frac{1}{2} \int_0^{NL} \langle \theta^2(s) \rangle ds, \quad (65)$$

где

$$\langle \theta^2(s) \rangle = \frac{1}{L_0} \sum_{k_1} \sum_{k_2} e^{i(k_1+k_2)s} \langle \theta_{k_1} \theta_{k_2} \rangle. \quad (66)$$

Обозначим $\alpha_k = (k^2/\Theta_0^2 + F/T)/2$ и перепишем показатель экспоненты в (64) в виде

$$\sum_k (\alpha_k \theta_k \theta_{-k} - \theta_k h_{-k}), \quad (67)$$

где мы ввели дополнительный член $\theta_k h_{-k}$, чтобы вычислить коррелятор $\langle \theta_{k_1} \theta_{k_2} \rangle$, равный

$$\begin{aligned} Z^{-1} \int \theta_{k_1} \theta_{k_2} e^{(-\sum_k \alpha_k \theta'_k \theta'_{-k})} \prod_k d\theta'_k e^{(-\sum_k h_k h_{-k}/(4\alpha_k))} \Big|_{h_k=0} &= \\ = \frac{d}{dh_{-k_1}} \frac{d}{dh_{-k_2}} e^{(-\sum_k h_k h_{-k}/(4\alpha_k))} \Big|_{h_k=0} &= \frac{\delta_{k_1, -k_2}}{2\alpha_{k_1}}. \end{aligned} \quad (68)$$

Таким образом получаем

$$\langle \theta^2(s) \rangle = \Theta_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{k^2 + \Theta_0^2 F/T} = \frac{\Theta_0}{2\sqrt{F/T}} \quad (69)$$



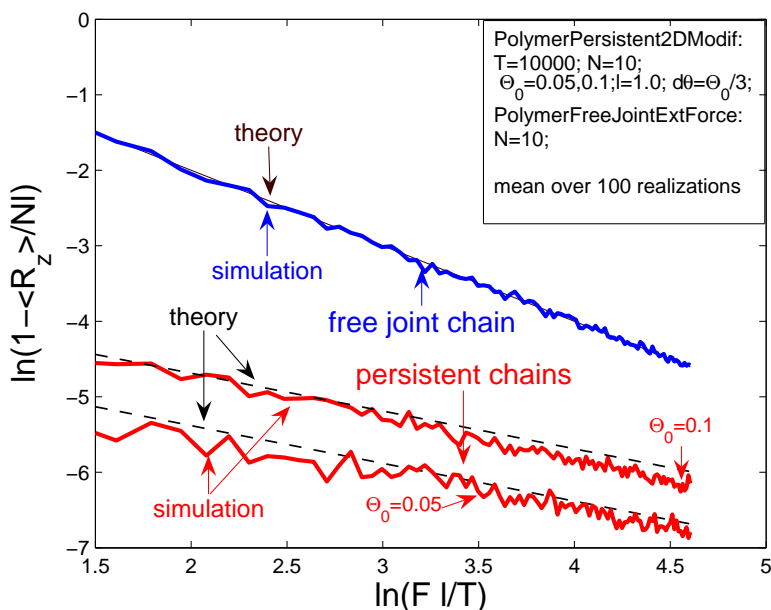


Рис. 14. Среднее значение длины персистентной цепи вдоль растягивающей силы. Число звеньев цепи $N = 10$, длина звена $l = 1$

и, следовательно,

$$\bar{R}_z = Nl \left(1 - \frac{\Theta_0}{4\sqrt{F/T}} \right). \quad (70)$$

На рис. 14 приведены данные моделирования среднего значения длины персистентной цепи вдоль растягивающей силы. Для сравнения приведен также продольный размер свободно-сочлененной цепи (58).

Аналогично можно найти среднеквадратичное отклонение



в поперечном к действию силы F направлении

$$\begin{aligned} \langle \rho_x^2 \rangle &= \int_0^L ds \int_0^L ds' \langle \theta(s) \theta(s') \rangle = \\ &= \int_0^L ds \int_0^L ds' \frac{\Theta_0 e^{-s\Theta_0 \sqrt{F/T}}}{2\sqrt{F/T}} = L \left(1 - \frac{1 - e^{L\Theta_0 \sqrt{F/T}}}{L\Theta_0 \sqrt{F/T}} \right). \end{aligned} \quad (71)$$

2.2. Идеальная полимерная цепь в ограниченном объеме

В качестве примера использования полученного уравнения рассмотрим цепь, заключенную в ящик размером $L_x \times L_y \times L_z$ с непроницаемыми стенками. В этом случае потенциал представляет собой бесконечно высокий барьер, т. е. меняется сильно на расстояниях порядка размера одного звена, и поэтому вблизи стенки описание цепи с помощью (53) не применимо. Однако на макроскопических расстояниях $l \ll r \ll L_{x,y,z}$ (53) верно с граничным условием

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N) = 0, \quad \mathbf{x} \text{ либо } \mathbf{x}' \in \Gamma,$$

где Γ – граница ящика. Внутри ящика $\phi(\mathbf{x}) = 0$ и (53) решается с учетом граничных условий методом разделения переменных:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N) = \prod_{i=1}^3 G_i(x_i, x'_i; N), \quad (72)$$

$$G_i(x_i, x'_i; N) = A_i \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi x_i}{L_i}\right) \sin\left(\frac{p\pi x'_i}{L_i}\right) \exp(-\alpha_i N),$$

где $i = x, y, z$, а нормировочные коэффициенты $A_i = 2/L_i$. Из (53) получаем

$$\alpha_i = \frac{l^2 p^2 \pi^2}{6L_i^2}. \quad (73)$$

Рассматривая полимерную цепь как классическую статистическую систему и интегрируя по импульсам, получим что статистический интеграл

$$Z = Z_x Z_y Z_z = A(T) \int G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N) d\mathbf{x} d\mathbf{x}',$$

где, например,

$$\begin{aligned} Z_y &\sim \int_0^{L_y} dx_y \int_0^{L_y} dx'_y G_y(x_y, x'_y; N) = \\ &= \frac{2}{L_y} \sum_{p=1,2,3,\dots}^{\infty} \left(\int_0^{L_y} \sin\left(\frac{p\pi y}{L_y}\right) dy \right)^2 \exp\left(-\frac{\pi^2 N l^2 p^2}{6L_y^2}\right) = \\ &= \frac{8L_y}{\pi^2} \sum_{p=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 N l^2 p^2}{6L_y^2}\right), \end{aligned} \quad (74)$$

а $A(T)$ – функция только температуры. Свободная энергия цепи есть $F = -T \ln Z$, а давление P_y на стенку с нормалью вдоль оси y есть

$$P_y = -\frac{1}{L_x L_z} \frac{\partial}{\partial L_y} F.$$

Если $L_x, L_y, L_z \gg N^{1/2}l$, то показатель экспоненты для первых членов ряда мал и

$$Z_y \sim \frac{8}{\pi^2} L_y \sum_{p=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} = L_y,$$

тогда давление полимерной цепи

$$P_y = \frac{T}{L_x L_z L_y} = \frac{T}{V},$$

равно давлению одной частицы идеального газа в объеме V . Если $L_x, L_y, L_z \ll N^{1/2}l$, то в сумме доминирует первый член



с $p = 1$:

$$Z_y \sim \frac{8}{\pi^2} L_y \exp \left(-\frac{\pi^2 N l^2}{6 L_y^2} \right),$$

$$P_y \approx \frac{T}{L_x L_z L_y} \left(1 + \frac{\pi^2 N l^2}{3 L_y^2} \right) \approx \frac{\pi^2 N l^2}{3 L_y^2} \frac{T}{V}.$$

Это и есть так называемое приближение доминирования основного состояния. Видно, что в общем случае давление не изотропно и по порядку величины равно давлению идеального газа с числом частиц N/n , где n – число звеньев в отрезке цепи размером $\sim L_y$, т. е. $n^{1/2}l = L_y$, откуда $n = (L_y/l)^2$. Эти отрезки цепи имеют приближенно такую же энтропию внутри ящика, что и свободные гауссовы цепи, однако вблизи стенки ящика число конфигураций, доступных для цепи, уменьшается примерно вдвое, так что потери энтропии для всей цепи можно оценить как $\Delta S = -(N/n) \ln 2$. Тогда изменение свободной энергии есть

$$\Delta F = TN \left(\frac{l}{L_y} \right)^2 \ln 2,$$

что по порядку величины совпадает с точным значением.

Плотность числа звеньев цепи, например $n(z)$, пропорциональна

$$n(z) \sim \sin^2(\pi z/L_z).$$

На рис. 15 приведены данные численного моделирования и сравнение с теоретическим предсказанием для цепи из 100 звеньев. Различие объясняется неприменимостью используемого приближения вблизи стенок, где потенциал существенно меняется на расстояниях порядка размера цепи.



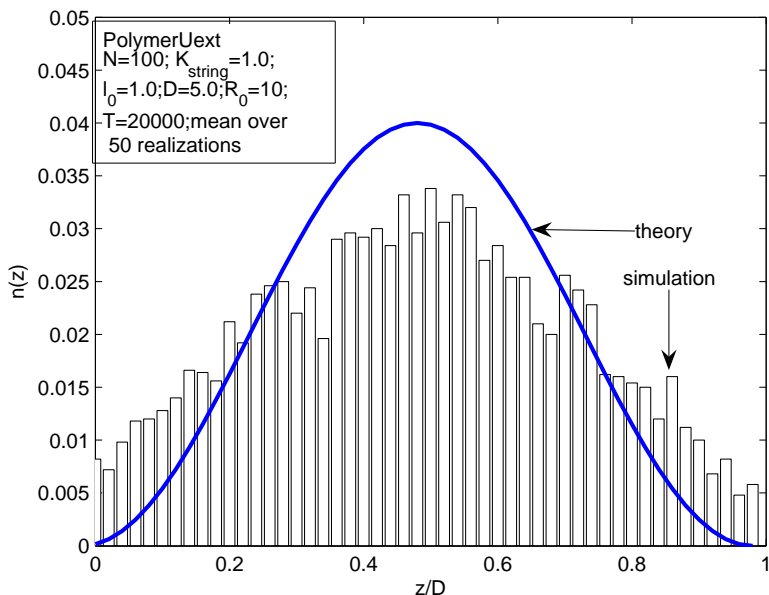


Рис. 15. Плотность числа звеньев цепи как функция расстояния до стенки. Число звеньев цепи $N = 100$, длина звена $l = 1$, $R_0 = \sqrt{N}l^2$

2.3. Полимер в поле короткодействующего потенциала

Удобно воспользоваться разложением для функции Грина идеальной цепи во внешнем поле по собственным функциям оператора перехода

$$\hat{Q}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \equiv g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \exp\left(-\frac{\phi(x)}{T}\right) \quad (75)$$

$$\hat{Q}\psi_m \equiv \int Q(\mathbf{x}', \mathbf{x})\psi_m(\mathbf{x}')d\mathbf{x}' = \Lambda_m\psi_m(\mathbf{x}). \quad (76)$$

Из-за несимметричности относительно перестановки координат, оператор \hat{Q} не является эрмитовым. В этом случае для



эрмитово сопряженного оператора \hat{Q}^+ собственные функции и собственные значения могут быть другие:

$$\hat{Q}^+ \psi_m^+ \equiv \int Q(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \psi_m^+(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \Lambda'_m \psi_m^+(\mathbf{x}). \quad (77)$$

Если мы подставим в последнее равенство

$$\psi_m^+(\mathbf{x}) = \psi_m(\mathbf{x}) \exp(\phi(\mathbf{x})/T),$$

то после переноса $\exp(\phi(\mathbf{x})/T)$ из правой части в левую получим, что $\Lambda'_m = \Lambda_m$. Можно доказать ортогональность собственных функций оператора \hat{Q} .

$$\int \psi_m(\mathbf{x}) \psi_n^+(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{mn}. \quad (78)$$

Если набор собственных функций ψ_m полный

$$\sum_m \psi_m(\mathbf{x}) \psi_m^+(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (79)$$

то ядро $Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ можно представить в виде

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_m \Lambda_m \psi_m^+(\mathbf{x}') \psi_m(\mathbf{x}). \quad (80)$$

Используя равенство

$$G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N; N) = \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N-1} Q(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1) \dots Q(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N)$$

и ортогональность собственных функций, имеем

$$G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N; N) = \sum_m \Lambda_m^N \psi_m^+(\mathbf{x}_0) \psi_m(\mathbf{x}_N). \quad (81)$$

Для дискретного спектра собственных значений оператора \hat{Q} доминирующий вклад в (81) дает основное состояние $\psi_0 = \psi(\mathbf{x})$ с максимальным собственным значением $\Lambda_{max} = \Lambda$, и для $N \rightarrow \infty$

$$G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N; N) \approx \Lambda^N \psi^+(\mathbf{x}_0) \psi(\mathbf{x}_N),$$



т. е. общее выражение для функции Грина в приближении доминирования основного состояния.

Рассмотрим поведение полимерной цепи в поле короткодействующего притягивающего потенциала, сосредоточенного вблизи начала координат $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, с характерным масштабом $\approx l$ — длины одного звена. Для описания крупномасштабного поведения хорошим приближением будет

$$\exp\left(-\frac{\phi(\mathbf{x})}{T}\right) = 1 + B(T)\delta(\mathbf{x}), \quad (82)$$

где $\delta(\mathbf{x})$ — дельта-функция Дирака. В этом случае (76) имеет вид

$$[1 + B\delta(\mathbf{x})] \hat{g}\psi(\mathbf{x}) = \Lambda\psi(\mathbf{x}). \quad (83)$$

Для фурье-компонент $\psi_k = \int \psi(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ имеем

$$\begin{aligned} \Lambda\psi_k &= \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) [1 + B\delta(\mathbf{x})] \left(\int g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right) d\mathbf{x} = \\ &= \int \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \int \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{x}') \psi_{k'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' + \\ &\quad + B \int g(\mathbf{0}, \mathbf{x}') \int \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{x}') \psi_{k'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} d\mathbf{x}' = \\ &= \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \psi_{k'} \int d\mathbf{x}' \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}') \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{x}') \times \\ &\times \left[\int d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')) g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \right] + B \int g_{k'} \psi_{k'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = \\ &= g_k \psi_k + B \int g_{k'} \psi_{k'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}. \end{aligned}$$

Откуда

$$\psi_k = (\Lambda - g_k)^{-1} B \int g_{k'} \psi_{k'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}. \quad (84)$$



Умножая (84) на g_k и интегрируя по \mathbf{k} , после сокращения на $\int \psi_k g_k d\mathbf{k} / (2\pi)^3$ получим

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{g_k}{\Lambda - g_k} d\mathbf{k}. \quad (85)$$

Итак, мы получили уравнение для определения собственных значений Λ оператора \hat{Q} , поскольку B есть заданная амплитуда потенциала, а фурье-образ $g_k = \exp(-k^2 l^2 / 6)$. Собственные функции основного состояния $\psi(x)$ удобно нормировать так, что $\int \psi(x) d\mathbf{x} = 1$, тогда $\psi_{k=0} = 1$. Из (84) имеем

$$(\Lambda - 1) = B \int \psi_k g_k d\mathbf{k} / (2\pi)^3, \quad (86)$$

и тогда

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \psi_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) (\Lambda - 1)}{(\Lambda - g_k)} d\mathbf{k}. \quad (87)$$

Если интересоваться поведением на больших расстояниях $|\mathbf{x}| \gg l$, то доминирующий вклад в интеграл дает область $|\mathbf{k}| \ll 1/l$, так что можно использовать приближение $g_k \approx 1 - k^2 l^2 / 6$ и тогда

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) &= \frac{(\Lambda - 1)}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d\mathbf{k}}{(\Lambda - 1 + k^2 l^2 / 6)} = \\ &= \frac{3(\Lambda - 1)}{\pi l^2} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \exp\left(-\sqrt{6(\Lambda - 1)} |\mathbf{x}| / l\right). \end{aligned} \quad (88)$$

Откуда следует, что расстояние, на которое могут удаляться звенья цепи от потенциальной ямы, равно

$$L \approx l / \sqrt{(\Lambda - 1)}, \quad (89)$$

а значит, цепь состоит из петель размера L . Число звеньев в каждой петле в среднем равно $m \approx (L/l)^2$, а число петель



в среднем равно $N/m = Nl^2/L$. Используемое приближение верно до тех пор пока $L < N^{1/2}l$, т. е. $(\Lambda - 1) > N^{-1}$. С точностью до членов $\sim 1/N$ захвату цепи точечным потенциалом соответствует значение $\Lambda = 1$, откуда можно найти критическое значение параметра B , соответствующее захвату

$$\frac{1}{B_c} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{g_k}{1 - g_k} d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{\exp(k^2 l^2/6) - 1}. \quad (90)$$

Отсюда можно найти $B_c \approx 3,5l^3$. Для $B \rightarrow B_c$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{B_c} - \frac{1}{B} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left[\frac{g_k}{1 - g_k} - \frac{g_k}{\Lambda - g_k} \right] d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{g_k(\Lambda - 1) d\mathbf{k}}{(1 - g_k)(\Lambda - g_k)} \approx \\ &\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{(\Lambda - 1)4\pi k^2 dk}{[\Lambda - 1 + k^2 l^2/6] k^2 l^2/6} \approx \frac{(\Lambda - 1)^{1/2}}{l^3}. \end{aligned} \quad (91)$$

Тогда, в приближении доминирования основного состояния, вклад в статистический интеграл можно записать как

$$Z = \int G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N; N) d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_N = \Lambda^N,$$

а вклад в свободную энергию имеет вид

$$F = -TN \ln \Lambda.$$

Вблизи температуры захвата, т. е. при $|\Lambda - 1| \ll 1$, имеем

$$B(T) - B_c \sim T - T_c, \quad T - T_c \sim \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{B_c} \right). \quad (92)$$

Тогда вклад в свободную энергию от взаимодействия с потенциалом равен

$$F \approx -NT(\Lambda - 1) \approx -NTl^3(T/T_c - 1)^2 \quad \text{при } T < T_c.$$

Таким образом, в точке захвата цепи получается скачок теплоемкости, и мы имеем фазовый переход второго рода.



2.4. Полимерная цепь в осцилляторном поле

Для дальнейшего анализа удобно перейти к континуальному описанию конформации полимерной цепи, поскольку мы все равно интересуемся лишь крупномасштабными характеристиками цепи, например, среднеквадратичным расстоянием между концами цепи.

Перепишем выражение для функции Грина в виде

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) &= N \int e^{-\sum_{i=0}^{N-1} \frac{\phi(\mathbf{x}_i)}{T} - \frac{3}{2l^2} \sum_{i=0}^{N-1} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i+1})^2} \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{x}_i = \\
 &= \int_{\mathbf{x}(0)=\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{x}_N} e^{-\int_0^L ds \left[\frac{\phi(\mathbf{x}(s))}{lT} + \frac{3}{2l} \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 \right]} D\mathbf{x}(s).
 \end{aligned} \tag{93}$$

Здесь мы формально перешли к непрерывному пределу. Если рассматривать конкретную конформацию полимера в непрерывном пределе $l \rightarrow 0$, то ее можно интерпретировать как “траекторию”, считая положение некоторого звена цепи в пространстве координатой, а его контурную длину вдоль цепи – “временем”. Интегрирование по положениям дискретных звеньев заменяется интегрированием по всем возможным конформациям непрерывной цепи, т. е. интегралом по “траекториям”, что обозначается как $\int_{\mathbf{x}(0)=\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{x}_N} (...) D\mathbf{x}(s)$.

Найдем теперь, используя континуальную модель, размер цепи в поле гармонического осциллятора $\phi(\mathbf{x}) = (3/2)Tq^2\mathbf{x}^2$ (вид коэффициента выбран из соображений удобства). Показатель экспоненты в интеграле по траекториям мы будем называть по аналогии с квантовой механикой действием, которое имеет вид

$$S = \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{x}^2(s) + \frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2. \tag{94}$$

Проведем замену переменных

$$\mathbf{x}(s) = \mathbf{x}_c(s) + \mathbf{r}(s), \quad (95)$$

где $\mathbf{x}_c(s)$ есть решение уравнения движения

$$\frac{d^2 \mathbf{x}_c(s)}{ds^2} = q^2 \mathbf{x}_c, \quad \mathbf{x}_c(0) = \mathbf{x}_0, \quad \mathbf{x}_c(L) = \mathbf{x}_N, \quad (96)$$

так что граничные условия для \mathbf{r} таковы:

$$\mathbf{r}(0) = 0, \quad \mathbf{r}(L) = 0. \quad (97)$$

После подстановки (95) в (94) имеем

$$\begin{aligned} S = & \left[\frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{x}_c^2(s) + \frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{x}_c(s)}{ds} \right)^2 \right] + \\ & + \left[\frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{r}^2(s) + \frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right)^2 \right] + \\ & + \left[\frac{3q^2}{l} \int_0^L ds \mathbf{r}(s) \mathbf{x}_c(s) + \frac{3}{l} \int_0^L ds \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \frac{d\mathbf{x}_c(s)}{ds} \right]. \end{aligned} \quad (98)$$

Используя уравнение движения (96) и граничные условия (97), видим, что выражение в последних квадратных скобках зануляется, так как

$$\begin{aligned} \frac{3}{2l} \int_0^L ds \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \frac{d\mathbf{x}_c(s)}{ds} &= \frac{3}{l} \int_{\mathbf{r}(0)}^{\mathbf{r}(L)} d\mathbf{r} \frac{d\mathbf{x}_c(s)}{ds} = \\ &= \frac{3}{l} \mathbf{r} \frac{d\mathbf{x}_c}{ds} \Big|_{\mathbf{r}(0)}^{\mathbf{r}(L)} - \frac{3}{l} \int_0^L \mathbf{r} \frac{d^2 \mathbf{x}_c(s)}{ds^2} ds = -\frac{3}{l} \int_0^L \mathbf{r}(s) q^2 \mathbf{x}_c(s) ds. \end{aligned} \quad (99)$$

В силу граничных условий для \mathbf{r} (97) вся зависимость от положений концов цепи содержится в первых квадратных скобках выражения для действия S :

$$S_c = \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{x}_c^2(s) + \frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{x}_c(s)}{ds} \right)^2. \quad (100)$$

Тогда для функции Грина имеем

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) = \exp(-S_c) \times \\ \times \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=0} D\mathbf{r}(s) \exp \left[-\frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right)^2 - \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{r}^2(s) \right]. \quad (101)$$

Вычислим S_c . Уравнение движения для классической траектории

$$\frac{d^2 \mathbf{x}_c}{ds^2} = q^2 \mathbf{x}_c$$

имеет решение

$$\mathbf{x}_c = \mathbf{A} \exp(qs) + \mathbf{B} \exp(-qs).$$

Из граничных условий $\mathbf{x}_c(0) = \mathbf{x}_0$, $\mathbf{x}_c(L) = \mathbf{x}_N$ находим

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_0 \exp(-qL)}{\exp(qL) - \exp(-qL)}, \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{x}_0 \exp(qL) - \mathbf{x}_N}{\exp(qL) - \exp(-qL)}.$$

Тогда

$$S_c = \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \left([A^2 \exp(2qs) + B^2 \exp(-2qs) + 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}] + \right. \\ \left. + [A^2 \exp(2qs) + B^2 \exp(-2qs) - 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}] \right) = \\ = \frac{3q^2}{l} \left[A^2 \frac{\exp(2qL) - 1}{2q} + B^2 \frac{1 - \exp(-2qL)}{2q} \right], \quad (102)$$

что, после подстановки значений \mathbf{A} и \mathbf{B} и некоторых преобразований, дает

$$\frac{3q [(x_N^2 + x_0^2) \cosh(qL) - 2\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{x}_N]}{2l \sinh(qL)}. \quad (103)$$



Для определения свободной энергии цепи в поле гармонического осциллятора, необходимо вычислить интеграл по траекториям в (101):

$$\int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=0} \exp \left\{ -\frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right)^2 - \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds \mathbf{r}^2(s) \right\}. \quad (104)$$

Поскольку, грубо говоря, траекторий “бесконечно много”, этот интеграл необходимо тем или иным способом регуляризовать. Один из способов регуляризации состоит в вычислении отношения интеграла по траекториям для цепи в поле к интегралу по траекториям свободной цепи. Ввиду граничных условий (97), удобно сделать замену переменных

$$r_i(s) = \sum_{n_i=1}^{\infty} a_{n_i} \sin \left(\frac{\pi n_i s}{L} \right), \quad i = x, y, z; \quad Dr_i \longrightarrow J \prod_{n_i} da_{n_i},$$

где можно не беспокоиться о вычислении якобиана преобразования, поскольку он все равно сократится при вычислении отношения двух интегралов по траекториям. Для одной из трех компонент, скажем x , получим

$$\begin{aligned} & \frac{\int_{x(0)=0}^{x(L)=0} D\mathbf{x}(s) \exp \left\{ -\frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{dx(s)}{ds} \right)^2 - \frac{3q^2}{2l} \int_0^L ds x^2(s) \right\}}{\int_{x(0)=0}^{x(L)=0} D\mathbf{x}(s) \exp \left\{ -\frac{3}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{dx(s)}{ds} \right)^2 \right\}} = \\ &= \frac{\prod_n \int_{-\infty}^{+\infty} da_n \exp \left(-\frac{3Ln^2\pi^2 a_n^2}{4lL^2} - \frac{3q^2 La_n^2}{4l} \right)}{\prod_n \int_{-\infty}^{+\infty} da_n \exp \left(-\frac{3Ln^2\pi^2 a_n^2}{4lL^2} \right)} = \\ &= \left[\prod_n \left(1 + \frac{q^2 L^2}{\pi^2 n^2} \right) \right]^{-1/2} = \sqrt{\frac{qL}{\sinh(qL)}}. \quad (105) \end{aligned}$$

При выводе этого выражения было использовано, что

$$\begin{aligned} \int_0^L x^2 ds &= \sum_n \sum_m a_n a_m \int_0^L \sin\left(\frac{\pi n s}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi m s}{L}\right) ds = \frac{1}{2} \sum_n L a_n^2, \\ \int_0^L (dx/ds)^2 ds &= \sum_n \sum_m a_n a_m \frac{\pi^2}{L^2} \int_0^L \cos\left(\frac{\pi n s}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi m s}{L}\right) ds \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \frac{\pi^2 n^2}{L} a_n^2. \end{aligned} \quad (106)$$

Поскольку мы вычислили функцию Грина гауссовой цепи в модели “бусинки на пружинках”, мы знаем ответ для следующего интеграла по траекториям:

$$\int_{\mathbf{x}(0)=\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{x}_N} e^{-\frac{3}{2l} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds}\right)^2} D\mathbf{x}(s) = \left(\frac{3}{2\pi Ll}\right)^{3/2} e^{-\frac{3(\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_0)^2}{2Ll}}. \quad (107)$$

Здесь число звеньев N , длина звена l и контурная длина цепи L связаны соотношением $L = Nl$, а среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Ll$. Значение численного коэффициента в предэкспоненциальном множителе можно получить из условия совпадения функции Грина для гармонического потенциала при $q \rightarrow 0$ и функции Грина свободной цепи (107). С учетом (107) из (100), (101), (105) получаем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) &= \left[\frac{3q}{2\pi l \sinh(qL)} \right]^{3/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{3q}{2l \sinh(qL)} [(\mathbf{x}_0^2 + \mathbf{x}_N^2) \cosh(qL) - 2\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{x}_N] \right\}. \end{aligned} \quad (108)$$

В предельном случае $qL \gg 1$ получаем

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) = \left(\frac{3q}{\pi l}\right)^{3/2} e^{-3Lq/2 - 3qx_0^2/(2l) - 3qx_N^2/(2l)}, \quad (109)$$

что соответствует приближению доминирования основного состояния. В этом предельном случае длина корреляции между звеньями цепи много меньше ее размера и концы цепи ведут себя независимо друг от друга, что проявляется в факторизации зависимости функции Грина от положений концов цепи.

Выбирая начало координат в точке \mathbf{x}_0 и интегрируя по \mathbf{x}_N , мы получаем статистический интеграл цепи с одним фиксированным концом

$$Z = A(T) \exp(-3Lq/2) \quad (110)$$

и вклад в свободную энергию

$$F = 3TLq/2. \quad (111)$$

2.5. Полимерная цепь с топологическими ограничениями

Рассмотрим зацепление идеальной полимерной цепи за препятствие, расположенное в начале координат. Координаты концов цепи обозначим $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, угол между этими векторами — θ . На рис. 16 приведены данные моделирования для частного случая, когда цепь оборачивается вокруг препятствия один раз (индекс зацепления $n = 1$), а оба ее конца находятся на расстоянии $\rho = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Найдем вероятность $P_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \theta)$, что цепь n раз обернется вокруг препятствия. Для простоты рассмотрим цепь, расположенную на плоскости, и будем задавать конфигурацию цепи векторной функцией $\mathbf{r}(s)$, где $0 \leq s \leq N$. Обозначим угол между точкой на



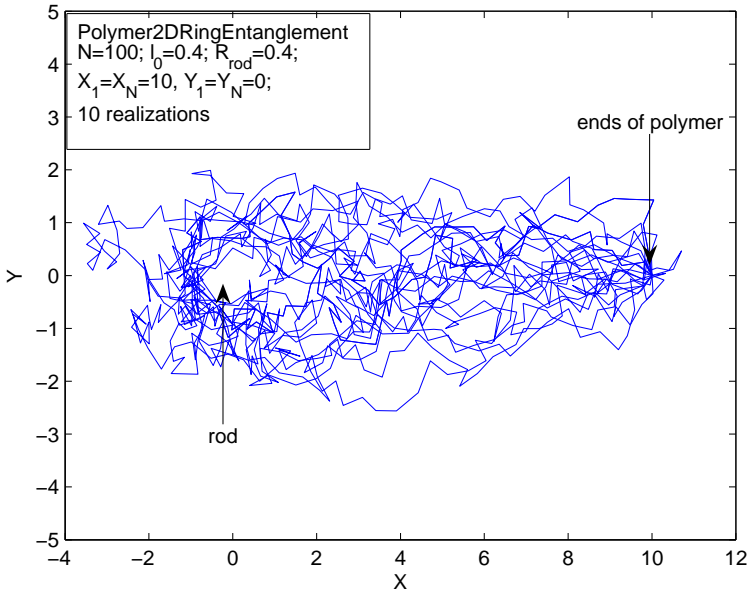


Рис. 16. Типичные конформации цепи, зацепленной за препятствие в начале координат с концами цепи, расположенными на расстоянии $R_{ends} = 10$. Число звеньев цепи $N = 100$, длина звена $l = 0.4$, $R_0 = \sqrt{N}l^2$

цепи $\mathbf{r}(s)$ и осью x через $\theta = \arctan[y(s)/x(s)]$. Тогда угол поворота для всей траектории цепи определяется выражением

$$\int \frac{d\theta}{ds} ds = \int \frac{xdy/ds - ydx/ds}{x^2 + y^2} ds = 2\pi n + \theta. \quad (112)$$

Величина, стоящая под вторым интегралом, есть аналог векторного потенциала, который создается проводником с током, оборачивающимся вокруг начала координат n раз. Обозначим

$$\int \frac{d\theta}{ds} ds = \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}. \quad (113)$$

Искомая вероятность будет даваться, с учетом ограниче-



ния на число оборотов вокруг препятствия, интегралом по всем возможным траекториям:

$$P_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \theta) = \int \delta \left(\int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - 2\pi n - \theta \right) e^{-\int (d\mathbf{r}/ds)^2 ds} D\mathbf{r}. \quad (114)$$

Для упрощения формул мы положили длину звена цепи равной единице. Используя интегральное представление δ -функции, получим

$$P_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \theta) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{i\mu(2\pi n + \theta)} P_\mu, \quad (115)$$

где интеграл

$$P_\mu = \int e^{-\int [(d\mathbf{r}/ds)^2 + i\mu \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}/ds] ds} D\mathbf{r} \quad (116)$$

берется по всем возможным траекториям без ограничений. Этот интеграл может быть вычислен явно, однако мы ограничимся качественным рассмотрением случая больших растяжений зацепленной за препятствие цепи.

Физически важной величиной, которую можно получить из этой формулы, является энтропийная сила, действующая на замкнутую полимерную цепь ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \rho, \theta = 0$):

$$f_n(\rho) = -\frac{\partial \ln P_n}{\partial \rho}. \quad (117)$$

На рис. 17 приведены данные для сил F_x, F_y , полученные при моделировании цепи, зацепленной за препятствие в начале координат, с концами цепи, расположенными на расстоянии R_{ends} на оси x .

Легко понять зависимость силы F_x от величины $\rho = R_{ends}$ при больших растяжениях $R_{ends} > Nl^2$. Действительно, в этом случае основной вклад в интеграл по всем возможным



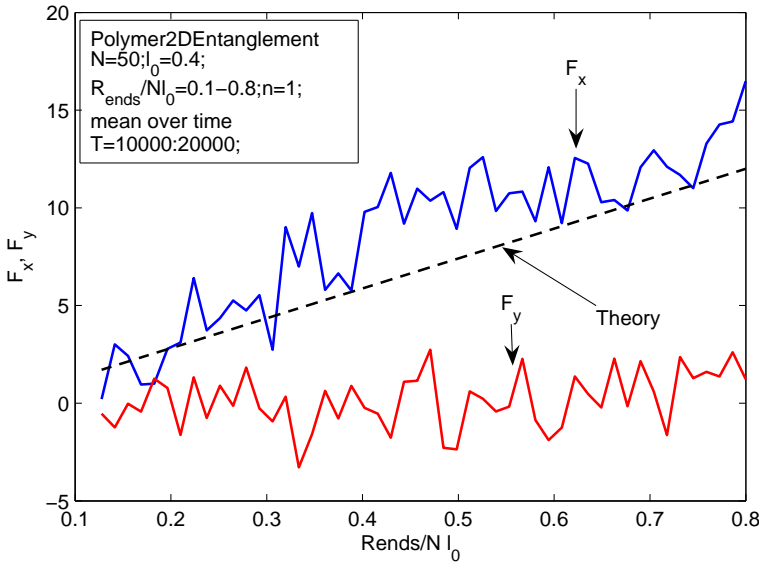


Рис. 17. Силы, действующие на концы цепи, зацепленной за препятствие в начале координат с концами цепи, расположенными на расстоянии R_{ends} . Число звеньев цепи $N = 100$, длина звена $l = 0,4$, $R_0 = \sqrt{N}l^2$

конформациям цепи дают лишь конформации цепи с минимальной контурной длиной, например, показанные на рис. 18. Назначение множителя с δ -функцией состоит в обеспечении нужного числа зацепления n . В случае $n > 1$ оптимальные траектории отличаются от приведенной на рис. 18 для случая $n = 1$ тем, что она оборачивается n раз вокруг начала координат по окружности малого радиуса. В этом случае (для $n \geq 1$)

$$f_n(\rho = R_{ends}) \approx -2 \frac{2R_{ends}}{(N/2)l^2}, \quad (118)$$

что согласуется с данными численного моделирования.



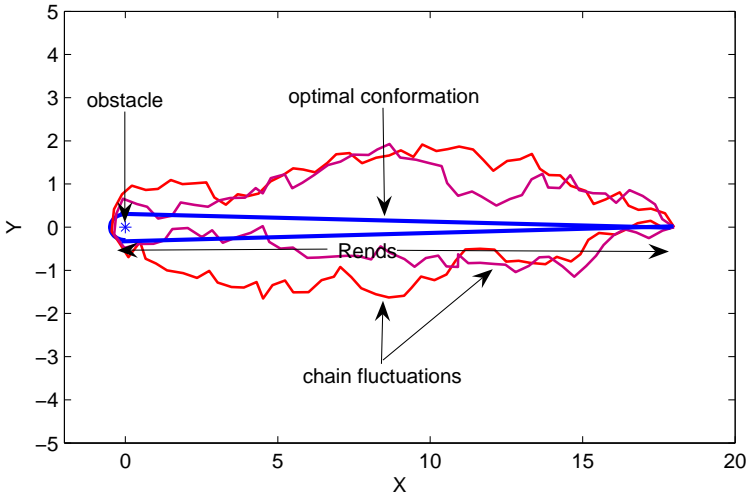


Рис. 18. Оптимальная конформация цепи, зацепленной за препятствие в начале координат с концами цепи, расположенными на расстоянии $R_{ends} \geq R_0$. Показана также типичная конформация цепи, отличающаяся контурной длиной от оптимальной не более, чем на R_0 . Число звеньев цепи $N = 100$, длина звена $l = 0,4$, $R_0 = \sqrt{Nl^2}$

3. Взаимодействие между звеньями полимерной цепи

3.1. Теория среднего поля (теория Флори)

Мы рассматривали идеальные цепи, пренебрегая взаимодействием между звеньями цепи. Для учета этого взаимодействия можно использовать разложение по малой плотности звеньев в цепи

$$n_0 = \frac{N}{V} \approx \frac{N}{\bar{r}^d} = N^{1-d/2} l^{-d} \ll l^{-d}, \quad (119)$$

где N – число звеньев в цепи, l – размер одного мономера, d – пространственная размерность цепи (реально представ-



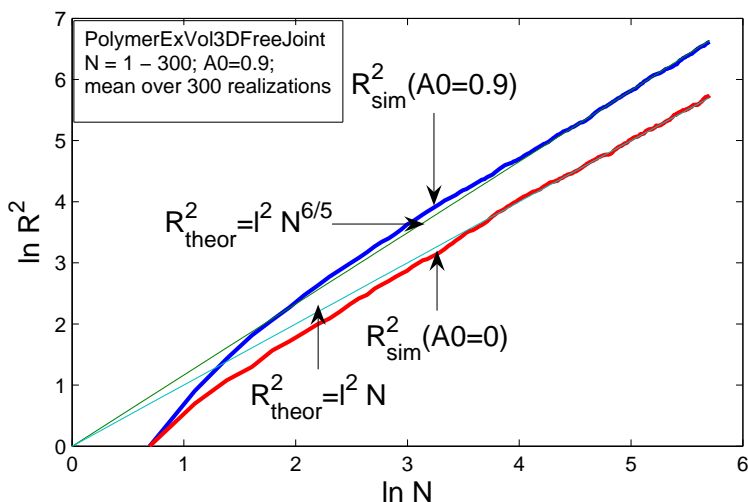


Рис. 19. Сравнение среднеквадратичных расстояний между концами цепи для полимера с исключенным объемом и идеальной полимерной цепи. Приведены данные моделирования R_{sim}^2 и теоретические зависимости R_{theor}^2 . Число звеньев цепи $N = 1 - 300$, длина звена $l = 1,0$

ляют интерес случаи $d = 3$, цепь в растворе, и $d = 2$, цепь адсорбированная на твердой поверхности или границе раздела двух сред; в некоторых случаях, например, цепь в узком канале, хорошим приближением будет значение $d = 1$). Следовательно, мы можем использовать разложение свободной энергии по степеням плотности. Ограничиваясь первым приближением, получим

$$F \approx F_0 + NTB(T) \frac{N}{r^d}, \quad (120)$$

где F_0 – свободная энергия идеальной цепи.

Для гибкой полимерной цепи второй вириальный коэффициент $B(T) \approx l^d$. Оценим (опуская численные множители) среднеквадратичный размер цепи из условия минимума



свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{r}} \approx \frac{T\bar{r}}{Nl^2} - \frac{TN^2B}{\bar{r}^{d+1}}, \quad (121)$$

откуда

$$\bar{r} \approx lN^{3/(d+2)} \left(\frac{B}{l^d} \right)^{1/(d+2)}. \quad (122)$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах, когда доминирует отталкивание между звеньями и $B(T) > 0$, полимерная цепь увеличивается в размере по сравнению с идеальной, как это показано на рис. 19 для случая $d = 3$.

3.2. Теория возмущений

Взаимодействие между звеньями цепи можно учесть, рассматривая влияние звеньев цепи на данное выделенное звено как внешний потенциал, и описать эффект взаимодействия с помощью функции Грина

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) = \int \left[\prod_{i=1}^N g(\mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i) e^{-\phi(\mathbf{x}_{i-1})/T} \right] d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N-1}, \quad (123)$$

где

$$\phi(\mathbf{x}_i) = \sum_{j \neq i} u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j),$$

и $u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ – потенциал взаимодействия звеньев i и j . Тогда удобно ввести функцию Майера

$$f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \equiv \exp(-u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)/T) - 1,$$

которую ввиду короткодействия потенциала взаимодействия двух звеньев удобно взять в виде

$$f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = -v\delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (124)$$



Величина v называется параметром исключенного объема (и является удвоенным вторым вириальным коэффициентом). Следует еще раз напомнить, что в реальных условиях полимерная цепь находится в каком-то растворителе, молекулы которого существенно влияют на взаимодействие звеньев полимерной цепи. При достаточно высоких температурах параметр исключенного объема является положительной величиной, что, как мы увидим позже, приводит к увеличению размеров цепи. При понижении температуры (или замене растворителя) v может стать отрицательной величиной, что приводит к коллапсу цепи, и для корректного описания необходимо будет учитывать тройные взаимодействия. Мы ограничимся рассмотрением поведения полимерной цепи при высоких температурах, когда достаточно учитывать парные столкновения.

Мы временно вернемся к дискретному описанию полимерной цепи и представим функцию Грина в виде разложения по параметру исключенного объема v :

$$G_N(\mathbf{0}, \mathbf{r}) = \int \dots \int d\mathbf{x}_0 \dots d\mathbf{x}_N \delta(\mathbf{x}_0) \delta(\mathbf{x}_N - \mathbf{r}) \prod_{i=1}^N g(\mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i) \times \\ \times \left[1 + \sum_{i < j} f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \sum_{k, l, m, n} f(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) f(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n) + \dots \right]. \quad (125)$$

Используя (124), в первом порядке по v имеем

$$G_N(\mathbf{0}, \mathbf{r}) = G_N^0(\mathbf{0}, \mathbf{r}) + \\ + \sum_{i < j} \int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j G_i^0(\mathbf{0}, \mathbf{x}_i) (-v) \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) G_{j-i}^0(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) G_{N-j}^0(\mathbf{x}_j, \mathbf{r}) = \\ = G_N^0(\mathbf{0}, \mathbf{r}) - v \sum_{i < j} G_{N-j+i}^0(\mathbf{0}, \mathbf{r}) G_{j-i}^0(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i), \quad (126)$$





Рис. 20. Диаграммное представление ряда теории возмущений до первого порядка по параметру взаимодействия

где было использовано свойство функции Грина для идеальной цепи:

$$\int d\mathbf{y} G_n^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) G_m^0(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = G_{n+m}^0(\mathbf{x}, \mathbf{z}). \quad (127)$$

Это разложение представим в виде диаграмм на рис. 20.

Здесь толстая линия представляет функцию Грина $G_N(\mathbf{0}, \mathbf{r})$, тонкая линия – функцию Грина идеальной цепи, а жирная точка – короткодействующее взаимодействие между звеньями i и j . Напомним, что для пространственной размерности d функция Грина G^0 имеет вид:

$$G_n^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left(\frac{d}{2\pi n l^2} \right)^{d/2} \exp \left[-\frac{d(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{2n l^2} \right].$$

и удовлетворяет условию нормировки:

$$\int G_n^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x} = \int G_n^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = 1.$$

Однако функция Грина в (4.5) не нормирована, поэтому среднеквадратичное расстояние между концами цепи дается фор-



мулой

$$\begin{aligned}
 \langle R^2 \rangle &= \frac{\int r^2 G_N(\mathbf{0}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int G_N(\mathbf{0}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \\
 &= \frac{Nl^2 - v \sum_{i < j} d^{d/2} [2\pi l^2 (j - i)]^{-d/2} (N - j + i) l^2}{1 - v \sum_{i < j} d^{d/2} [2\pi l^2 (j - i)]^{-d/2}} = \\
 &\approx Nl^2 \left[1 + v \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} N^{-1} \sum_{i < j} (j - i)^{1-d/2} \right] \approx \\
 &\approx Nl^2 \left[1 + \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} (v N^{2-d/2}) \frac{4}{(4-d)(6-d)} \right].
 \end{aligned} \tag{128}$$

Видно, что параметром разложения в теории возмущений является не v , а величина $vN^{\varepsilon/2}$, где $\varepsilon \equiv 4 - d$. Тогда для реальной цепи с $\varepsilon > 0$, $N \gg 1$ параметр разложения есть большая величина, так что наивная теория возмущений является неудовлетворительным способом учета взаимодействий внутри цепи.

Заметим, однако, что если рассматривать ε как искусственный малый параметр, то можно получить с помощью теории возмущений выражения для представляющих интерес физических величин в виде ряда по ε и затем экстраполировать к реальным значениям $\varepsilon = 1$, т. е. $d = 3$. В этом состоит идея так называемого ε -разложения, успешно применяемого в теории критических явлений.

Имея в виду вышесказанное, мы более подробно рассмотрим теорию возмущений. Вернемся к непрерывному описанию цепи с помощью очевидной замены сумм на интегралы

$$\frac{d}{2l^2} \sum_{i=1}^N (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1})^2 \rightarrow \frac{d}{2l} \int_0^L ds \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2,$$

$$\frac{1}{T} \sum_{j \neq i} u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \rightarrow v \int_0^L ds \int_s^L ds' \delta^d [\mathbf{x}(s) - \mathbf{x}(s')].$$

В результате такой замены длина звена l изменяет свою интерпретацию и теперь является лишь параметром в непрерывной модели. Тогда для функции Грина получаем выражение в виде интеграла по траекториям

$$G(\mathbf{R}, L) = \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{r} \exp(-S), \quad (129)$$

где

$$S = \frac{d}{2l} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt + v \int_0^L dt \int_t^L dt' \delta [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')]. \quad (130)$$

Здесь $\mathbf{r}(s)$ есть пространственное положение вектора дуги цепи с контурной длиной s . Выражение $\int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{r}$ означает суммирование по всем возможным траекториям между одним концом цепи $\mathbf{r}(0)$ в начале координат и другим концом цепи $\mathbf{r}(L)$ в точке с координатой \mathbf{R} . Символ функционального интегрирования включает нормировочный множитель так, что $G(\mathbf{R}, L)$ есть плотность вероятности найти конец цепи в точке \mathbf{R} , если ее другой конец находится в начале координат.

В отсутствии взаимодействия имеет место свойство факторизуемости (т. е. представление в виде сомножителей) гауссовой цепи (127), что очень удобно для введения фурье-преобразования распределения $G(\mathbf{R}, L)$ по \mathbf{R} и преобразования Лапласа по L . Мы определим характеристическую функцию

$$\hat{G}_0(\mathbf{k}, L) = \int d^d R e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} G_0(\mathbf{R}, L) = e^{-k^2 L l/2d} \quad (131)$$

и пропагатор

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, E_0) = \int_0^\infty dL e^{-E_0 L} \hat{G}_0(\mathbf{k}, L) = \frac{1}{E_0 + k^2 l/2d}. \quad (132)$$



При учете взаимодействия распределение $G(\mathbf{R}, L)$ становится негауссовым, с соответствующими характеристической функцией $\hat{G}(\mathbf{k}, L)$ и пропагатором $\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0)$. Для вычисления среднеквадратичного расстояния между концами цепи можно использовать любую из формул:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \frac{\int R^2 G(\mathbf{R}, L) d^d R}{\int G(\mathbf{R}, L) d^d R} = \frac{-2 d \left[(\partial/\partial k^2) \hat{G}(\mathbf{k}, L) \right]_{\mathbf{k}=0}}{\hat{G}(0, L)} = \\ &= \frac{l \int (dE_0/2\pi i) e^{E_0 L} \left[-(2d/l) (\partial/\partial k^2) \tilde{G}(\mathbf{k}, E_0) \right]_{\mathbf{k}=0}}{\int (dE_0/2\pi i) e^{E_0 L} \tilde{G}(0, E_0)}. \quad (133) \end{aligned}$$

Непрерывное описание полимерной цепи также имеет свои недостатки, заключающиеся в расходимостях интегралов на малых расстояниях, когда мы записываем $G(\mathbf{R}, L)$ в виде ряда теории возмущений по v . Однако все физические величины, такие как $\langle R^2 \rangle$, выражаются через отношения, в которые входят G в виде сомножителей, и расходимости сокращаются.

Как мы увидим ниже, единственными расходящимися величинами являются члены, которые входят в пропагатор $\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0)$ как адитивные константы к E_0 , т. е. как сомножители в $G(L)$, получаемой с помощью преобразования Лапласа из $\tilde{G}(E_0)$, и поэтому сокращаются при вычислении $\langle R^2 \rangle$.

Рассмотрим снова ряд теории возмущений для G , получаемый разложением экспоненты в ряд по параметру взаимодействия v . Определим

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} (-v)^n G_n, \quad \tilde{G} = \sum_{n=0}^{\infty} (-v)^n \tilde{G}_n. \quad (134)$$

Тогда

$$G_1(\mathbf{R}, L) = \int_0^L dt \int_t^L dt' \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{r} e^{-\frac{d}{2i} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 dt} \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')]. \quad (135)$$

Если мы дважды факторизуем интеграл по траекториям в точках $\mathbf{r}(s) = \mathbf{x}$ и $\mathbf{r}(s') = \mathbf{x}'$, то получим

$$\begin{aligned} G_1(\mathbf{R}, L) &= \int_0^L dt \int_t^L dt' \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(s)=\mathbf{x}} D\mathbf{r} e^{-\frac{d}{2i} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 dt} \times \\ &\quad \times \int_{\mathbf{r}(s)=\mathbf{x}}^{\mathbf{r}(s')=\mathbf{x}'} D\mathbf{r} e^{-\frac{d}{2i} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 dt} \times \\ &\quad \times \int_{\mathbf{r}(s')=\mathbf{x}'}^{\mathbf{r}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{r} e^{-\frac{d}{2i} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 dt} \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \quad (136) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^L dt \int_t^L dt' \int d^d \mathbf{x} \int d^d \mathbf{x}' G_0(\mathbf{x}, s) G_0(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, s' - s) \times \\ &\quad \times G_0(\mathbf{R} - \mathbf{x}', L - s') \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \\ &= \int_0^L dt \int_t^L dt' \int d^d \mathbf{x} G_0(\mathbf{x}, s) G_0(0, s' - s) G_0(\mathbf{R} - \mathbf{x}, L - s'), \quad (137) \end{aligned}$$

т. е. непрерывный аналог второго члена разложения в (126). Польза от выполнения преобразований Фурье и Лапласа становится очевидной, когда мы записываем пропагатор в виде

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0) = \tilde{G}_0^2(\mathbf{k}, E_0) \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0). \quad (138)$$



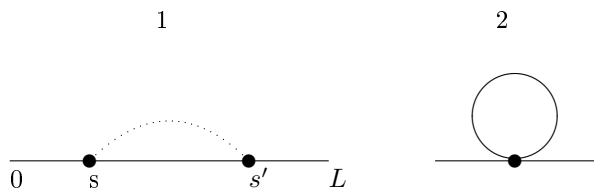


Рис. 21. Диаграммное представление функции Грина в первом порядке по параметру взаимодействия. В 1 полимерная цепь представлена прямой линией, а пунктирная линия показывает взаимодействие между звеньями цепи с контурными координатами s и s' , описываемое δ -функцией. В 2 эта пунктирная линия стянута в жирную точку, что соответствует интегрированию по δ -функции

Выражение для $G_1(\mathbf{R}, L)$ можно представить графически любым из двух способов, показанных на рис. 21.

Член второго порядка по параметру взаимодействия, получаемый от разложения экспоненты, имеет вид

$$\frac{1}{2!} \int_0^L ds \int_s^L ds' \int_0^L dt \int_t^L dt' \delta[\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')] \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')].$$

Используя перестановочную симметрию, ограничим область интегрирования условием $s < t$, исключая 2!. Три возможности упорядочивания переменных s' и t' дают три диаграммы на рис. 22.

Для вычисления соответствующих вкладов мы снова факторизуем интеграл по траекториям в точках $\mathbf{r}(s) = \mathbf{x}$, $\mathbf{r}(s') = \mathbf{x}'$, $\mathbf{r}(t) = \mathbf{y}$, $\mathbf{r}(t') = \mathbf{y}'$ и проинтегрируем по \mathbf{x}' и \mathbf{y}'



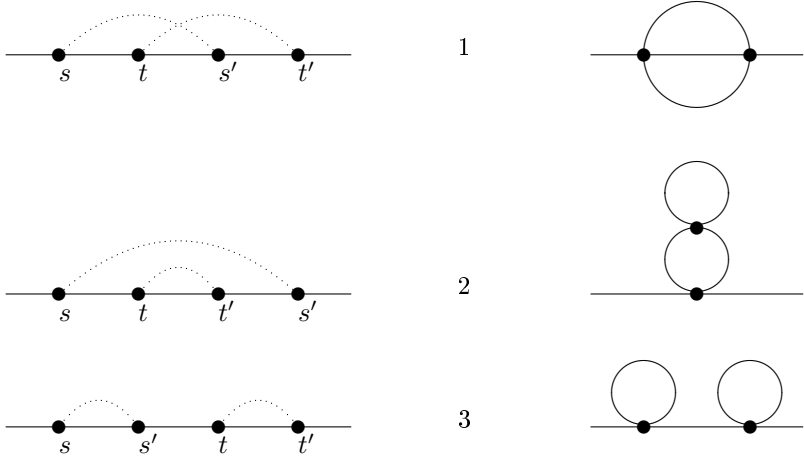


Рис. 22. Диаграммное представление функции Грина во втором порядке по параметру взаимодействия. Правые диаграммы получаются стягиванием взаимодействующих звеньев в точку в левых диаграммах

для исключения δ -функций. Например, для рис. 22, 2, имеем

$$G^{(2)}(\mathbf{R}, L) = \int_0^L ds \int_s^L dt \int_t^L dt' \int_{t'}^L ds' \int d^d x \int d^d y G_0(\mathbf{x}, s) \times \\ \times G_0(\mathbf{y} - \mathbf{x}, t - s) G_0(0, t' - t) G_0(\mathbf{x} - \mathbf{y}, s' - t') G_0(\mathbf{R} - \mathbf{x}, L - s'), \quad (139)$$

для двух других диаграмм получим аналогичные выражения, которые в существенно более коротком виде можно записать для пропагаторов:

$$\tilde{G}_{2,1}(\mathbf{k}, E_0) = \tilde{G}_0^2(\mathbf{k}, E_0) \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0) \times \\ \times \tilde{G}_0(\mathbf{q} - \mathbf{p}, E_0) \tilde{G}_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, E_0) \quad (140)$$

$$\tilde{G}_{2,2}(\mathbf{k}, E_0) = \tilde{G}_0^2(\mathbf{k}, E_0) \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0) \tilde{G}_0^2(\mathbf{q}, E_0)$$

$$==== = \text{---} + \text{---} \circ \Sigma \text{---} =$$

Рис. 23. Уравнение Дайсона – формальное уравнение для функции Грина с учетом взаимодействия. Одиночная линия представляет гауссов пропагатор, двойная линия – точный пропагатор, символом Σ обозначена сумма всех одночастично-неприводимых диаграмм, т. е. диаграмм, которые не распадаются на два несвязанных куска при разрезании одной линии

$$\tilde{G}_{2,3}(\mathbf{k}, E_0) = \tilde{G}_0^3(\mathbf{k}, E_0) \left[\int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0) \right]^2.$$

С ростом порядка теории возмущений число диаграмм сильно возрастает, однако можно провести формальное суммирование диаграмм, рис. 23.

Аналитически решение этого диаграммного уравнения

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0) = \tilde{G}_0(\mathbf{k}, E_0) + \tilde{G}_0(\mathbf{k}, E_0) \Sigma(\mathbf{k}, E_0) \tilde{G}(\mathbf{k}, E_0),$$

записывается как

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0) = \frac{1}{E_0 + (k^2 l / 2d) - \Sigma(\mathbf{k}, E_0)}.$$

Здесь “собственная энергия” Σ является суммой одночастично-неприводимых диаграмм, представленных на рис. 24 до второго порядка по константе взаимодействия.

Получим

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, E_0) = -v \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0),$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{2,1}(\mathbf{k}, E_0) = v^2 \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0) \times \\ \times \tilde{G}_0(\mathbf{q} - \mathbf{p}, E_0) \tilde{G}_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, E_0), \quad (141) \end{aligned}$$



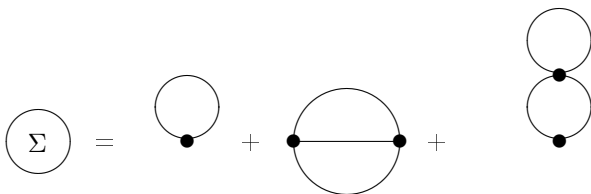


Рис. 24. Диаграммный ряд для собственной энергии Σ до второго порядка по константе взаимодействия как сумма диаграмм, которые не распадаются на два несвязанных куска при разрезании одной линии

$$\Sigma_{2,2}(\mathbf{k}, E_0) = v^2 \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \tilde{G}_0(\mathbf{p}, E_0) \tilde{G}_0^2(\mathbf{q}, E_0).$$

Отметим, что вклад в пропагатор от диаграммы 3 на рис. 22, которая является одночастично приводимой, уже учтен в уравнении Дайсона. Удобно провести модификацию определения параметра E_0 , состоящую в сдвиге его на постоянную величину $\Sigma(0, E_0)$, т. е. ввести так называемую ренормированную энергию

$$E = E_0 - \Sigma(0, E_0).$$

Это определение можно обратить в каждом порядке теории возмущений с целью получения зависимости $E_0(E)$, что позволяет нам записать выражение для точного пропагатора в виде

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, E_0(E)) = \frac{1}{E + (k^2 l / 2d) - \Sigma(\mathbf{k}, E) + \Sigma(0, E)}.$$

В результате такой модификации последняя диаграмма на рис. 24 не дает вклада в собственную энергию во втором порядке, поскольку она не зависит от внешнего импульса \mathbf{k} .



Тогда мы можем записать

$$\begin{aligned}
 \left[-\frac{2d}{l} \frac{\partial}{\partial k^2} \tilde{G}(\mathbf{k}, E) \right]_{\mathbf{k}=0} &= \\
 &= \left(\frac{2d}{l} \right) \frac{(l/2d) - [(\partial \Sigma(\mathbf{k}, E)/\partial k^2)]_{\mathbf{k}=0}}{[E + (k^2 l/2d) - \Sigma(\mathbf{k}, E) + \Sigma(0, E)]_{\mathbf{k}=0}^2} = \\
 &= \frac{1 - (2d/l) [(\partial \Sigma(\mathbf{k}, E)/\partial k^2)]_{\mathbf{k}=0}}{E^2} \quad (142)
 \end{aligned}$$

и при вычислении $\langle R^2 \rangle$ использовать переменную E , получая

$$\langle R^2 \rangle = \frac{l \int (dE/E^2) J e^{EL} e^{(E_0-E)L} [1 - (2d/l)(\partial/\partial k^2)\Sigma(\mathbf{k}, E)]_{\mathbf{k}=0}}{\int (dE/E) J e^{EL} e^{(E_0-E)L}},$$

где

$$J = 1 + (d/dE)\Sigma(0, E).$$

В этом уравнении единственной величиной, содержащей расходимости, является $E_0 - E$. После регуляризации расходящихся интегралов (например, обрезая область интегрирования по импульсам) в числителе и знаменателе мы получим одинаковые константы, которые благополучно сократятся, оставляя нас с конечным выражением для $\langle R^2 \rangle$.

Очевидно, что использование этой формулы оправдано лишь при вычислении вкладов высокого порядка теории возмущений, когда сложность формулы компенсируется существенным уменьшением числа диаграмм, необходимых для вычисления $\Sigma(\mathbf{k}, E)$. Здесь мы лишь покажем ее применение для вычисления $\langle R^2 \rangle$ в первом порядке по v в трехмерном пространстве $d = 3$.



В первом порядке по v имеем

$$\begin{aligned}
 \Sigma_1(\mathbf{k}, E) &= -v \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{E + k^2 l / 6} = \\
 &= -\frac{v}{2\pi^2 E} \left(\frac{6E}{l} \right)^{3/2} \int_0^{x_0} \frac{x^2 dx}{x^2 + 1} = \\
 &= -\frac{v}{2\pi^2 E} \left(\frac{6E}{l} \right)^{3/2} \int_0^{x_0} \left(1 - \frac{1}{x^2 + 1} \right) dx = C + \frac{3v}{2\pi l} \sqrt{\frac{6E}{l}},
 \end{aligned} \tag{143}$$

где мы ввели обрезание на верхнем пределе при интегрировании по k , чтобы получить конечное выражение C для первого интеграла, а в сходящемся втором интеграле взяли предел $x_0 \rightarrow \infty$. Очевидно, что $(\partial/\partial k^2)\Sigma(\mathbf{k}, E) = 0$, а

$$\frac{d}{dE}\Sigma(0, E) = \frac{3v}{4\pi l} \sqrt{\frac{6}{El}} = \frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}}.$$

В первом же порядке по v

$$E_0 - E = \Sigma(0, E) = C + \frac{3v}{2\pi l} \sqrt{\frac{6E}{l}},$$

$$e^{(E_0 - E)L} \approx e^{CL} \left(1 + \frac{3v}{2\pi l} \sqrt{\frac{6E}{l}} L \right).$$

Тогда

$$\left(1 + \frac{d\Sigma(0, E)}{dE} \right) e^{(E_0 - E)L} \approx e^{CL} \left[1 + \frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}} (1 + 2EL) \right].$$

Числитель в выражении для $\langle R^2 \rangle$ равен

$$l \int \frac{dE}{2\pi i E^2} e^{EL} e^{CL} \left[1 + \frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}} (1 + 2EL) \right],$$

а знаменатель

$$\int \frac{dE}{2\pi i E} e^{EL} e^{CL} \left[1 + \frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}} (1 + 2EL) \right].$$

Видно, что, как и было обещано, расходящаяся константа C сокращается при вычислении $\langle R^2 \rangle$. Используя стандартную формулу для обратного преобразования Лапласа

$$\int \frac{dE}{2\pi i} E^{-\alpha} e^{EL} = \frac{L^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)},$$

где $\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция, получаем

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \frac{Ll/\Gamma(1) + l\frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} [L^{3/2}/\Gamma(\frac{5}{2}) + 2LL^{1/2}/\Gamma(\frac{3}{2})]}{1 + \frac{v}{\pi} \left(\frac{3}{2l} \right)^{3/2} [L^{1/2}/\Gamma(\frac{3}{2}) + 2LL^{-1/2}/\Gamma(\frac{1}{2})]} \approx \\ &\approx Ll \left[1 + \frac{4}{3} v \left(\frac{3}{2\pi l} \right)^{3/2} L^{1/2} \right], \end{aligned}$$

где мы использовали, что $\Gamma(t+1) = t\Gamma(t)$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$.

На рис. 25 приведено сравнение среднеквадратичных размеров полимерной цепи по данным численного моделирования и теории возмущений в первом порядке по параметру

$$z = v \left(\frac{3}{2\pi l} \right)^{3/2}.$$

Видно, что даже для малых значений параметра исключенного объема уже при числе звеньев в цепи $N=50-100$ наблюдаются заметные отличия данных моделирования и теории возмущений.



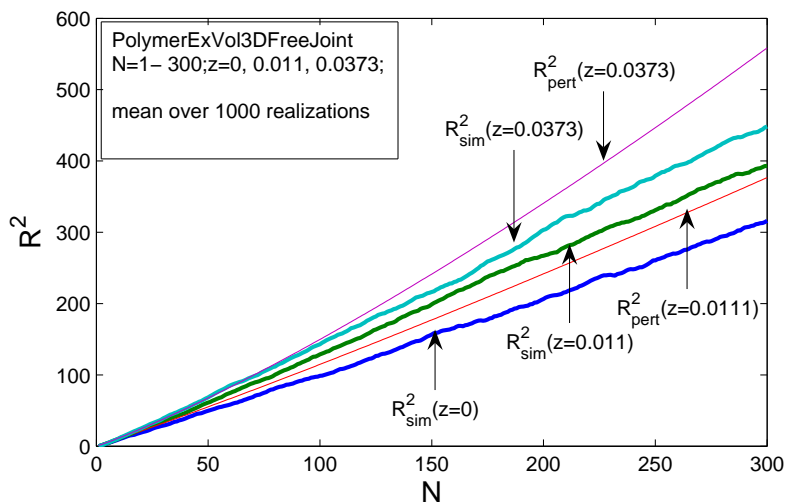


Рис. 25. Сравнение среднеквадратичных расстояний между концами цепи для полимера с исключенным объемом. Приведены данные моделирования R_{sim}^2 и теоретические зависимости в первом порядке теории возмущений R_{pert}^2 . Число звеньев цепи $N=1-300$, длина звена $l=1, 0$

3.3. Вариационный принцип

Другой подход к учету взаимодействий между звеньями цепи основан на вариационном методе.

При континуальном описании среднеквадратичное расстояние между концами цепи можно представить в виде

$$\langle R^2 \rangle = \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{r}(t) [\mathbf{r}(L) - \mathbf{r}(0)]^2 e^{-S} \left[\int D\mathbf{r}(t) e^{-S} \right]^{-1}, \quad (144)$$

где

$$S = \frac{3}{2l} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt + v \int_0^L dt \int_0^t dt' \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')]. \quad (145)$$

Разобьем действие S на две части

$$S = S_0 + S',$$

где

$$S_0 = \frac{3}{2l_0} \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt$$

есть пробное действие с подгоночным параметром l_0 , а величина

$$S' = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l_0} \right) \int_0^L \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt + v \int_0^L dt \int_0^t dt' \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')]$$

рассматривается как малое возмущение. Тогда

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \frac{\int r^2 \exp(-S_0 - S') D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0 - S') D\mathbf{r}} \approx \\ &\approx \frac{\int r^2 \exp(-S_0) D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0) D\mathbf{r}} - \frac{\int r^2 S' \exp(-S_0) D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0) D\mathbf{r}} + \\ &+ \frac{(\int r^2 \exp(-S_0) D\mathbf{r}) (\int S' \exp(-S_0) D\mathbf{r})}{(\int \exp(-S_0) D\mathbf{r})^2}, \end{aligned} \quad (146)$$

и мы выберем параметр l_0 в действии S_0 так, чтобы поправки первого порядка по S' исчезали, т. е. в сокращались два последних члена в этом уравнении.

Начнем с вычисления выражения

$$\frac{\int r^2 S' \exp(-S_0) D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0) D\mathbf{r}}.$$

Введем обозначения

$$\alpha \equiv \frac{3}{2}(l^{-1} - l_0^{-1}), \quad \beta \equiv \frac{3}{2l_0}.$$



Тогда для первой части S' :

$$\begin{aligned} \frac{\int r^2 S' \exp(-S_0) D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0) D\mathbf{r}} &= -\alpha \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\int r^2 \exp\left(-\beta \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt\right) D\mathbf{r}}{\int \exp\left(-\beta \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt\right) D\mathbf{r}} + \\ &+ \alpha \frac{\left(\int e^{-\beta \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt} r^2 D\mathbf{r}\right) \left(\int \left(\int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt\right) e^{-\beta \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt} D\mathbf{r}\right)}{\int e^{-\beta \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt} D\mathbf{r}} = \\ &= \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3L}{2\beta}\right) + \langle R^2 \rangle_0 \langle I \rangle_0, \quad (147) \end{aligned}$$

где

$$I = \alpha \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt.$$

Для второй части S' воспользуемся свойством факторизуемости интеграла по траекториям с действием S_0 :

$$\begin{aligned} \frac{\int r^2 v \int_0^L dt \int_0^t dt' \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')] \exp(-S_0) D\mathbf{r}}{\int \exp(-S_0) D\mathbf{r}} &= \\ &= v \int_0^L dt \int_0^t dt' [L - (t - t')] l_0 \left[\frac{3}{2\pi l_0(t - t')} \right]^{3/2} = \\ &= v \int_0^L dt \int_0^t dt' L l_0 \left[\frac{3}{2\pi l_0(t - t')} \right]^{3/2} - \\ &- v \int_0^L dt \int_0^t dt' \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{l_0(t - t')} \right]^{1/2}. \quad (148) \end{aligned}$$

Вычисляем теперь последний член в (146).

а) Для первой части возмущения имеем

$$\left[\frac{\left(\int r^2 e^{-S_0} D\mathbf{r}\right)}{\left(\int e^{-S_0} D\mathbf{r}\right)} \right] \left[\frac{\alpha \int \int (\mathbf{dr}/dt)^2 dt e^{-S_0} D\mathbf{r}}{\left(\int e^{-S_0} D\mathbf{r}\right)} \right] = \langle R^2 \rangle_0 \langle I \rangle_0, \quad (149)$$

и это выражение сокращается с последним членом в (147).



б) Для второй части возмущения получаем

$$\left[\frac{(\int r^2 e^{-S_0} D\mathbf{r})}{(\int e^{-S_0} D\mathbf{r})} \right] \left[\frac{\int v \int_0^L dt \int_0^t dt' \delta[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')] e^{-S_0} D\mathbf{r}}{(\int e^{-S_0} D\mathbf{r})} \right] =$$

$$= v \int_0^L dt \int_0^t dt' Ll_0 \left[\frac{3}{2\pi l_0(t-t')} \right]^{3/2}, \quad (150)$$

что сокращается с первым членом в (148).

Вычислим теперь в явном виде второй член в (148):

$$-v \int_0^L dt \int_0^t dt' \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{l_0(t-t')} \right]^{1/2} =$$

$$- \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{v}{l_0^{1/2}} \int_0^L dt 2t^{1/2} = -\sqrt{\frac{6}{\pi^3}} \frac{vL^{3/2}}{l_0^{1/2}}. \quad (151)$$

Итак, окончательно получаем

$$\langle R^2 \rangle = Ll_0^2 - Ll_0^2 \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l_0} \right) + \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} \frac{vL^{3/2}}{l_0^{1/2}}.$$

Теперь выбираем l_0 так, чтобы два последних члена сократились и получаем уравнение

$$l_0^2 \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l_0} \right) = \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} \frac{vL^{1/2}}{l_0^{1/2}}.$$

Если параметр v мал, то

$$l_0 \approx l + \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} v \left(\frac{L}{l_0} \right),$$

так что в этом случае

$$\langle R^2 \rangle = Ll + \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} v L^{3/2} l^{-1/2}.$$



Для больших значений параметра v , когда $l \ll l_0$,

$$l_0^{5/2} = \sqrt{\frac{6}{\pi^3}} v L^{1/2} l,$$

т. е. условию $l \ll l_0$ соответствует условие $v \gg l(l/L)^{1/2}$. В этом случае получаем выражение для

$$\langle R^2 \rangle = \left(\frac{6}{\pi^3} \right)^{1/5} v^{2/5} L^{6/5} l^{2/5},$$

что согласуется с известным результатом.

Во втором порядке теории возмущений зависимость вида $\langle R^2 \rangle \propto L^{6/5}$ сохраняется и лишь незначительно меняется коэффициент пропорциональности.

3.4. Метод наглядной ренорм-группы

Многие методы теоретической физики могут быть представлены для теории полимеров в наглядном виде. Так, в методе интегралов по траектории типичные конформации полимерной цепи материализуют траектории, дающие наибольший вклад, а в методе теории возмущений – функции Грина.

Определение размера полимерной цепи с помощью метода ренормализационной группы (РГ) также может быть представлено в наглядном виде. Основные шаги метода РГ – интегрирование по мелкомасштабным флуктуациям и изменение масштаба, приводящие к зависимости констант взаимодействия от масштаба – для полимерной цепи могут быть представлены наглядно в виде группировки некоторого количества n соседних звеньев в новое звено с другим размером l (с учетом взаимодействия звеньев внутри нового звена) и новым параметром исключенного объема v , определяемым взаимодействием между разными новыми звеньями.

Если пренебречь взаимодействием между звеньями цепи внутри нового звена, то размер нового звена будет равен



$l = l_0 n^{1/2}$, а новый параметр исключенного объема $v = v_0 n^2$, где l_0, v_0 – длина звена и параметр исключенного объема в исходной цепи.

Вычислим изменения l, v при учете взаимодействия для d -мерного пространства. Функция Грина идеальной цепи из n звеньев равна

$$G_n^{(0)}(\mathbf{0}, \mathbf{r}) = \left(\frac{d}{2\pi l_0^2 n} \right)^{d/2} \exp \left[-\frac{d\mathbf{r}^2}{2nl_0^2} \right] \quad (152)$$

и удовлетворяет условию нормировки

$$\int G_n^{(0)}(\mathbf{0}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (153)$$

В первом порядке теории возмущений функция Грина равна

$$G_n^{(1)}(\mathbf{r}) = G_n^{(0)}(\mathbf{r}) - v_0 \int_1^n dt \int_1^{t-1} dt' G_{n-t+t'}^{(0)}(\mathbf{r}) G_{t-t'}^{(0)}(\mathbf{0}). \quad (154)$$

Чтобы эта функция была нормирована, ее необходимо поделить на величину

$$Z = \int G_n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 - \frac{v_0}{l_0^d} \int_1^n dt \int_1^{t-1} dt' \left[\frac{d}{2\pi(t-t')} \right]^{d/2}. \quad (155)$$

Вычисляя интеграл для $d = 4$, получаем ($n \gg 1$)

$$Z \approx 1 - \frac{v_0}{l_0^d} \frac{4}{\pi^2} \ln n. \quad (156)$$

В первом порядке теории возмущений среднеквадратичное расстояние между концами нового звена есть

$$l^2 = \frac{\int G_n^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}}{\int G_n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}, \quad (157)$$



где знаменатель уже вычислили вблизи $d = 4$, а числитель вычислялся так:

$$\begin{aligned} \int G_n^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} &= n l_0^2 - \frac{v_0}{l_0^d} \int_1^n dt \int_1^{t-1} dt' \left[\frac{d}{2\pi(t-t')} \right]^{d/2} l_0^2(n-t+t') = \\ &= n l_0^2 Z + \frac{v_0}{l_0^d} \frac{4 l_0^2}{\pi^2} \int_1^n dt \int_1^{t-1} \frac{dt'}{t-t'}. \end{aligned} \quad (158)$$

Последний интеграл приближенно равен $n \ln n$. В итоге получаем

$$l^2 \approx n l_0^2 \left(1 + \frac{v_0}{l_0^d} \frac{4 \ln n}{\pi^2} \right). \quad (159)$$

Как и следовало ожидать, отталкивание звеньев цепи увеличивает размер цепочки по сравнению с идеальной.

В первом порядке теории возмущений параметр исключенного объема есть (пространственные положения $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ взаимодействующих звеньев фиксированы)

$$\begin{aligned} v \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{Z} \int d n_1 \int d n_2 \int d \mathbf{r}'_1 \int d \mathbf{r}''_1 \int d \mathbf{r}'_2 \int d \mathbf{r}''_2 G_{n_1}^{(0)}(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \cdot \\ &\cdot G_{n-n_1}^{(0)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''_1) G_{n_2}^{(0)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) G_{n-n_2}^{(0)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}''_2) v_0 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \\ &= n^2 v_0 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (160)$$

где нормировочный множитель в первом порядке теории возмущений равен

$$\begin{aligned} Z &= \int d \mathbf{r}'_1 \int d \mathbf{r}''_1 \int d \mathbf{r}'_2 \int d \mathbf{r}''_2 G_{n_1}^{(0)}(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) G_{n-n_1}^{(0)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''_1) \cdot \\ &\cdot G_{n_2}^{(0)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) G_{n-n_2}^{(0)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}''_2) = 1. \end{aligned} \quad (161)$$

Во втором порядке теории возмущений вклад в изменение параметра исключенного объема дают следующие диаграммы (рис. 26).



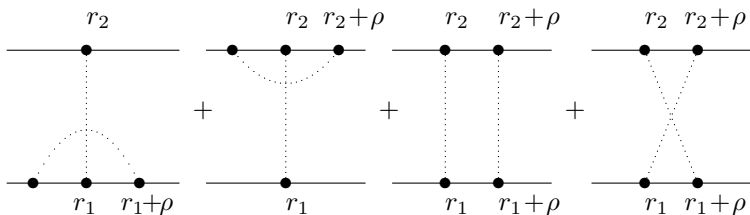


Рис. 26. Диаграммное представление ряда теории возмущений для параметра исключенного объема v . Сплошные линии соответствуют разным участкам одной цепи, между которыми есть взаимодействие, изображаемое пунктирной линией. Этим контурным расстояниям соответствуют показанные на диаграммах пространственные положения звеньев $\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2} + \rho$

Вклад от первой диаграммы равен (после интегрирования по пространственным координатам концов цепей)

$$\begin{aligned}
 & -v_0^2 \int dt_1 \int dt_2 \int dt' \int dt'' \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}''_1 G_{t_1-t'}^{(0)}(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \cdot \\
 & \cdot G_{t''-t_1}^{(0)}(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1) = \\
 & = -v_0^2 \int dt_1 \int dt_2 \int dt' \int dt'' G_{t_1-t'+t''-t_1}^{(0)}(0).
 \end{aligned} \tag{162}$$

Вычисляя интеграл для $d = 4$, получаем

$$-\frac{v_0^2}{l_0^d} \frac{4}{\pi^2} n^2 \ln n. \tag{163}$$

Нормировочные множители Z сокращают вклады первой и второй диаграмм.

Вклад от третьей диаграммы равен

$$\begin{aligned}
 & -v_0^2 \int dt_1 \int dt_2 \int dt' \int dt'' \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}''_1 G_{t_1-t'}^{(0)}(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \cdot \\
 & \cdot G_{t_2-t''}^{(0)}(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1) = \\
 & = -v_0^2 \int dt_1 \int dt_2 \int dt' \int dt'' G_{t_1-t'+t_2-t''}^{(0)}(0).
 \end{aligned} \tag{164}$$

Вычисляя интеграл для $d = 4$, получаем

$$-\frac{v_0^2}{l_0^d} \frac{4}{\pi^2} n^2 \ln n. \quad (165)$$

Такой же вклад дает четвертая диаграмма. В итоге во втором порядке теории возмущений получаем

$$v_1 \approx v_0 n^2 \left(1 - \frac{v_0}{l_0^d} \frac{8 \ln n}{\pi^2} \right). \quad (166)$$

Отметим, что отталкивание звеньев приводит к уменьшению числа контактов между цепями по сравнению с идеальной и эффективно уменьшает константу взаимодействия v . Поправочные члены зависят от безразмерного отношения v_0/l^d , поэтому найдем, как ведет себя безразмерный параметр исключенного объема $u \equiv v/l^d$ с учетом поправок

$$u_1 = u_0 n^{2-d/2} \left(1 - \frac{16u_0 \ln n}{\pi^2} \right), \quad (167)$$

где $u_0 \equiv v_0/l_0^d$.

Теория возмущений применима вблизи $d = 4$. Вводя обозначение $\varepsilon = 4 - d$, используя ε как малый параметр, и повторяя итерации много раз, получим

$$u_k = u_{k-1} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{16u_{k-1}}{\pi^2} \right) \ln n \right]. \quad (168)$$

Это преобразование имеет неподвижную точку $u_* = \varepsilon \pi^2/32$. Тогда на достаточно больших масштабах размер полимерной цепи ведет себя как

$$l = l_0 n^{1/2} \left(1 + \frac{4u_* \ln n}{\pi^2} \right)^{1/2} = l_0 n^{1/2+\varepsilon/16}. \quad (169)$$

Даже полагая $\varepsilon = 1$, т. е. формально вне пределов применимости сделанных приближений, мы получим вполне хороший результат $l = l_0 n^\nu$, где $\nu \equiv 1/2 + \varepsilon/16 \approx 0,57$.



4. Когерентное рассеяние излучения полимером

4.1. Рассеяние излучения идеальным полимером

Рассмотрим теперь, как можно определить геометрические характеристики цепи в экспериментах по рассеянию электромагнитного излучения или нейтронов. Обозначим через \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_f волновые вектора падающей и рассеянной волн соответственно. При упругом рассеянии модуль переданного импульса равен $|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f| = 2k_0 \sin(\theta/2)$, где θ — угол рассеяния. Если амплитуда рассеяния отдельным звеном (атомом) i есть $a_i(\theta)$, то интенсивность I в детекторе пропорциональна

$$I \propto \langle |\sum_i a_i(\theta)|^2 \rangle,$$

где $\langle (\dots) \rangle$ понимается как усреднение по различным макромолекулам или, что эквивалентно, усреднение по различным возможным конфигурациям одной макромолекулы. Для одинаковых звеньев

$$a_i(\theta) = a(\theta)e^{i\Delta\phi_i},$$

где $\Delta\phi_i$ есть разность фаз волн, рассеянных звеном i и звеном, выбранным в начале некоторой системы координат, в которой звено i расположено в точке \mathbf{r}_i , как показано на рис. 27:

$$\Delta\phi_i \approx \mathbf{q}\mathbf{r}_i.$$

Тогда

$$I \propto \langle |a(\theta)|^2 |\sum_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}|^2 \rangle.$$

Величина

$$S(q) \equiv \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle \quad (170)$$



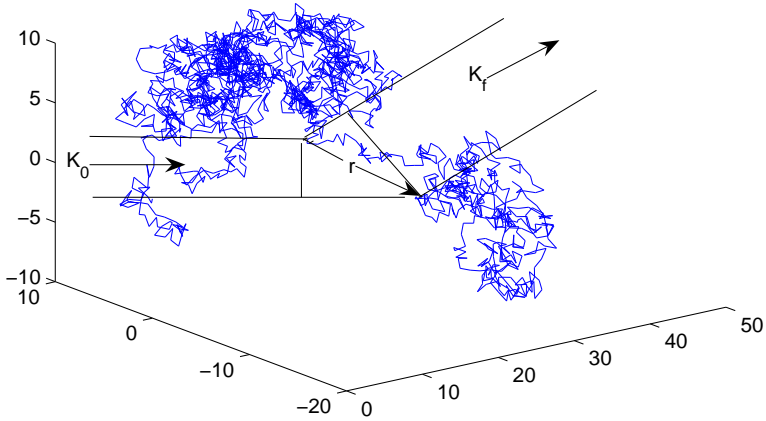


Рис. 27. Когерентное рассеяние излучения полимерной цепью. k_0 – волновой вектор падающего излучения, k_f – волновой вектор рассеянного излучения, r – расстояние между звеньями цепи

называется статическим структурным фактором. Вычислим $S(q)$ для модели гауссовой цепи с

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2}{2N l^2} \right).$$

Имеем

$$\begin{aligned} \langle \exp [i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle &= \int g(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \exp [i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \\ &= g_k = \exp \left[-\frac{|i - j| q^2 l^2}{6} \right]. \end{aligned} \quad (171)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 S(q) &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \exp \left[-\frac{|i-j|q^2 l^2}{6} \right] \approx \\
 &\approx \frac{2}{N} \int_0^N dn \int_0^n dn' \exp \left[-\frac{|n-n'|q^2 l^2}{6} \right] = \\
 &= \frac{12}{N} \int_0^N dn \frac{[1 - \exp(-nq^2 l^2/6)]}{(q^2 l^2)} = \\
 &= \frac{12}{q^2 l^2} \left[1 - \frac{1 - \exp(-Nq^2 l^2/6)}{(q^2 l^2/6)N} \right].
 \end{aligned} \tag{172}$$

Для малых значений q , таких, что $\mathbf{k}\mathbf{r}_i \ll 1$,

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \exp [i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle \approx \\
 &\approx N - \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{q^2}{3} \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle = N \left(1 - \frac{s^2 q^2}{3} \right),
 \end{aligned}$$

где s^2 — среднеквадратичный радиус гирации
 $s^2 \equiv \langle \sum_{i,j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle / 2N^2$. Поскольку

$$\langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle = \int g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 d\mathbf{r}_i = |i-j|l^2,$$

то

$$s^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^i (i-j)l^2 \approx \frac{l^2}{N^2} \int_0^N dn \frac{n^2}{2} = \frac{Nl^2}{6}.$$

4.2. Рассеяние излучения реальной полимерной цепью

Теперь наша задача состоит в нахождении структурного фактора с учетом взаимодействия между звеньями цепи. На рис. 28



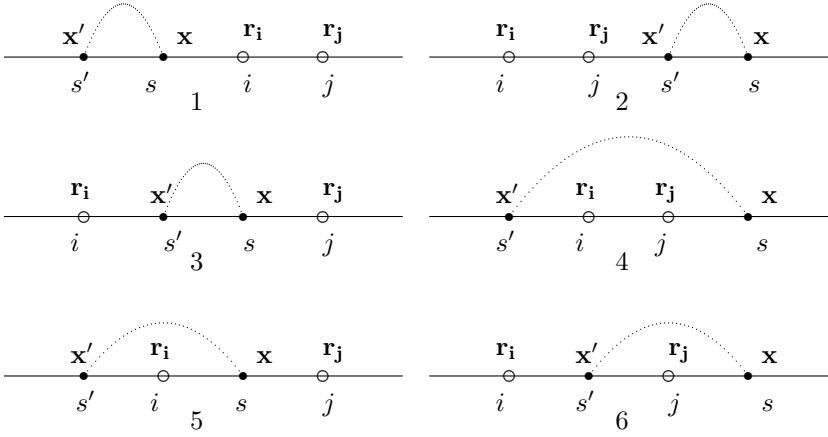


Рис. 28. Диаграммное представление структурного фактора в первом порядке по параметру взаимодействия v . Сплошной линией изображена цепь, между звеньями с контурными длинами s' и s , расположенных в точках с координатами \mathbf{x}' и \mathbf{x} , есть взаимодействие, представленное пунктирной линией. Рассеяние излучения происходит на звеньях с контурными длинами i и j в точках с координатами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j

показаны все возможные варианты взаимного расположения взаимодействующих звеньев и звеньев, на которых происходит рассеяние излучения.

Структурный фактор имеет вид

$$S(\mathbf{q}, N) = \frac{1}{N} \int_0^N di \int_0^N dj \langle \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \rangle. \quad (173)$$

Вклад от диаграммы 1 равен

$$\begin{aligned} \langle \exp [\dots] \rangle^{(1)} = & -v \int_{s' < s < i < j} ds' \int ds \int d^d \mathbf{x}' \int d^d \mathbf{x} G_{s-s'}^{(0)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \times \\ & \times \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') G_{i-s}^{(0)}(\mathbf{x}) \int d^d \mathbf{r}_j G_{j-i}^{(0)}(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j), \end{aligned} \quad (174)$$

где мы для упрощения вычислений фиксировали положение звена $\mathbf{r}_i = 0$. После интегрирования по \mathbf{x}' с $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ и ис-

пользуя

$$\int d^d \mathbf{r}_j G_{j-i}^{(0)}(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) = e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d}, \quad (175)$$

получим

$$\begin{aligned} \langle \exp[...]\rangle^{(1)} &= -v \int ds' \int ds \int d^d \mathbf{x} G_{s-s'}^{(0)}(0) G_{i-s}^{(0)}(\mathbf{x}) e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} = \\ &= -v \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \int_0^i ds \int_0^s \frac{ds'}{(s-s')^{d/2}} = \\ &= -v \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \frac{i^{2-d/2}}{(2-d/2)(1-d/2)}. \end{aligned} \quad (176)$$

Вклад от диаграммы 2 вычисляется также с заменой $i \rightarrow N-j$.

Вклад от диаграммы 3:

$$\begin{aligned} \langle \exp[...]\rangle^{(3)} &= -v \int_{i < s' < s < j} ds' \int ds \int d^d \mathbf{x} \int d^d \mathbf{r}_j G_{s'-i}^{(0)}(\mathbf{x}) \times \\ &\times G_{s-s'}^{(0)}(0) G_{j-s}^{(0)}(\mathbf{r}_j - \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (177)$$

Используя свойство функций Грина идеальных цепей

$$\int d^d \mathbf{x} G_{s'-i}^{(0)}(\mathbf{x}) G_{j-s}^{(0)}(\mathbf{r}_j - \mathbf{x}) = G_{s'-i+j-s}^{(0)}(\mathbf{r}_j), \quad (178)$$

имеем

$$\begin{aligned} \langle \exp[...]\rangle^{(3)} &= -v \int ds' \int ds G_{s-s'}^{(0)}(0) \times \\ &\times \int d^d \mathbf{r}_j G_{s'-i+j-s}^{(0)}(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) = \\ &= -v e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \int_{i < s' < s < j} ds' \int ds \left[\frac{d}{2\pi l^2 (s-s')} \right]^{d/2} e^{q^2 l^2 (s-s')/2d}. \end{aligned} \quad (179)$$

Вклад от диаграммы 4:

$$\begin{aligned} \langle \exp [\dots] \rangle^{(4)} = & -v \int_{s' < i < j < s} ds' \int ds \int d^d \mathbf{x} \int d^d \mathbf{r}_j G_{i-s'}^{(0)}(\mathbf{x}) \times \\ & \times G_{j-i}^{(0)}(\mathbf{r}_j) G_{s-j}^{(0)}(x - \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (180)$$

Используя свойство функций Грина идеальных цепей

$$\int d^d \mathbf{x} G_{i-s'}^{(0)}(\mathbf{x}) G_{s-j}^{(0)}(x - \mathbf{r}_j) = G_{i-s'+s-j}^{(0)}(\mathbf{r}_j), \quad (181)$$

имеем

$$\begin{aligned} \langle \exp [\dots] \rangle^{(4)} = \\ = -v e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \int_{s' < i < j < s} ds' \int ds \left[\frac{d}{2\pi l^2 (s - s')} \right]^{d/2} e^{q^2 l^2 (j-i)^2 / (2d(s-s'))}. \end{aligned} \quad (182)$$

Вклад от диаграммы 5:

$$\begin{aligned} \langle \exp [\dots] \rangle^{(5)} = & -v \int_{s' < i < s < j} ds' \int ds \int d^d \mathbf{x} \int d^d \mathbf{r}_j G_{i-s'}^{(0)}(\mathbf{x}) \times \\ & \times G_{s-i}^{(0)}(\mathbf{x}) G_{j-s}^{(0)}(\mathbf{r}_j - \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (183)$$

Имеем

$$\begin{aligned} \langle \exp [\dots] \rangle^{(5)} = \\ = -v e^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \int_{s' < i < s < j} ds' \int ds \left[\frac{d}{2\pi l^2 (s - s')} \right]^{d/2} e^{q^2 l^2 (j-s)^2 / (2d(s-s'))}. \end{aligned} \quad (184)$$

Аналогично

$$\langle \exp [\dots] \rangle^{(6)} =$$



$$= -ve^{-q^2 l^2 (j-i)/2d} \int_{i < s' < j < s} ds' ds \left[\frac{d}{2\pi l^2 (s-s')} \right]^{d/2} e^{q^2 l^2 (s-i)^2 / (2d(s-s'))}. \quad (185)$$

Используя полученные результаты, можно вычислить величину

$$\langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle, \quad (186)$$

разлагая сумму всех вкладов для $\langle \exp[\dots] \rangle$ в ряд для малых значений q . Следует учесть нормировочный множитель $1/Z$, где

$$Z = 1 - v \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} \frac{N^{2-d/2}}{(2-d/2)(1-d/2)}, \quad (187)$$

обеспечивающий условие

$$\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \rangle_{q=0} = 1. \quad (188)$$

С одной стороны получаем

$$\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \rangle \approx 1 - \frac{q^2}{2d} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle. \quad (189)$$

С другой стороны, вклад от члена нулевого порядка по v равен

$$1 - \frac{q^2 l^2 (j-i)}{2d}. \quad (190)$$

Вклады первого порядка по v от диаграмм 1, 2 можно записать как

$$\left(1 - \frac{q^2 l^2 (j-i)}{2d} \right) [I_0^{(1)} + I_0^{(2)}], \quad (191)$$

где $I_0^{(\alpha)}$ – значение соответствующих этим диаграммам интегралов при $q = 0$. Вклад от диаграмм 3–6 имеет вид

$$\left(1 - \frac{q^2 l^2 (j-i)}{2d} \right) [I_0^{(3)} + \dots + I_0^{(6)}] - \frac{q^2 l^2}{2d} [I_0'^{(3)} + \dots + I_0'^{(6)}], \quad (192)$$



где последний член получается из разложения экспоненты под знаком интеграла и равен

$$I_0'^{(3)} + \dots + I_0'^{(6)} = -v \left[\frac{d}{2\pi l^2} \right]^{d/2} \Sigma', \quad (193)$$

где

$$\begin{aligned} \Sigma' = & \int \int_{i < s' < s < j} ds' ds (s - s')^{1-d/2} + \\ & + (i - j)^2 \int \int_{0 < s' < i < j < s < N} ds' ds (s - s')^{-1-d/2} + \\ & + \int \int_{i < s' < j < s < N} ds' ds (s - s')^{1-d/2} (j - s')^2 + \\ & + \int \int_{0 < s' < i < s < j} ds' ds (s - s')^{1-d/2} (s - i)^2. \end{aligned} \quad (194)$$

Отметим, что

$$Z = 1 - v \left[\frac{d}{2\pi l^2} \right]^{d/2} \frac{N^{2-d/2}}{(2-d/2)(1-d/2)} = 1 + [I_0^{(1)} + \dots + I_0^{(6)}]. \quad (195)$$

В итоге получаем с точностью до членов первого порядка по v

$$1 - \frac{q^2}{2d} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle = 1 - \frac{q^2 l^2 (j - i)}{2d} - \frac{q^2 l^2}{2d} v \left[\frac{d}{2\pi l^2} \right]^{d/2} \Sigma'. \quad (196)$$



После вычисления интегралов в Σ' находим

$$\begin{aligned}
 \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle &= (j - i)l^2 + \\
 &+ vl^2 \left(\frac{d}{2\pi l^2} \right)^{d/2} \frac{4}{d(d-2)} \left[\frac{8}{(4-d)(6-d)} (j-i)^{3-d/2} + \right. \\
 &+ (j-i)^2 N^{1-d/2} - \frac{4(j-i)}{(4-d)} ((N-i)^{2-d/2} + j^{2-d/2}) - \\
 &\left. - \frac{8}{(4-d)(6-d)} ((N-j)^{3-d/2} - (N-i)^{3-d/2} + i^{3-d/2} - j^{3-d/2}) \right].
 \end{aligned} \tag{197}$$

Радиус гирации полимерной цепи с учетом взаимодействия между звеньями для $d = 3$ равен

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N dj \int_0^j di \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle = \frac{Nl^2}{6} \left(1 + \frac{134}{105} v \left[\frac{3}{2\pi l^2} \right]^{3/2} \right). \tag{198}$$

5. Кинетика полимеров

5.1. Уравнение Ланжевена для полимерной цепи

Идеальная цепь без учета движения растворителя

Динамику полимерной цепи в жидкости при температуре T можно описать с помощью уравнения Ланжевена.

Если интересоваться крупномасштабным поведением полимерной цепи, то детали строения полимера несущественны и можно использовать простую модель.



Для описания полимера мы выберем самую простую модель – “бусинки на пружинках”, которая пригодна для описания крупномасштабного поведения. Гармонический потенциал взаимодействия между достаточно далеко отстоящими друг от друга звеньями цепи имеет энтропийное происхождение и получается следующим образом.

Вероятность $P_n(\mathbf{r})$ того, что расстояние между точками цепи, разделенными n звеньями, будет \mathbf{r} , дается выражением

$$P_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}}. \quad (199)$$

Мы получили так называемую гауссову модель полимерной цепи. Видно, что можно выбирать другое число звеньев цепи n' и их длину l' , получая такое же распределение $P(r)$ при условии $n'l'^2 = nl^2$. Из определения $P(r)$ следует, что эта величина пропорциональна статистической сумме цепи с закрепленными концами $Z_n(r)$. Тогда свободная энергия цепи есть

$$F_n = -T \ln Z_n = Const + \frac{3Tr^2}{2nl^2}. \quad (200)$$

Теперь, если интересоваться крупномасштабным поведением, можно ввести эффективную длину звена цепи $a = ln^{1/2}$, и свободная энергия цепи равна

$$F = F(0) + \sum_{i=1}^N \frac{3T(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)^2}{2a^2}. \quad (201)$$

Это выражение позволяет найти силу \mathbf{g}_i , действующую на i -е звено (или бусинку) со стороны соседних звеньев цепи,

$$\mathbf{g}_i = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}_i} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{i+1} + \mathbf{x}_{i-1} - 2\mathbf{x}_i).$$

Уравнение Ланжевена теперь принимает вид (мы пренебрегаем возмущением звеньями цепи движения жидкости, в ко-



торой находится полимерная цепь)

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{i+1} + \mathbf{x}_{i-1} - 2\mathbf{x}_i) + \mathbf{f}_i(t), \quad (202)$$

где ξ – коэффициент трения, $\mathbf{f}_i(t)$ – флуктуационная сила, действующая на i -е звено. Удобно считать величину i непрерывной переменной, так что это уравнение можно переписать как

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{x}_i}{\partial i^2} + \mathbf{f}_i(t), \quad (203)$$

где введено обозначение $k = 3T/a^2$. В этом уравнении влияние среды, связанное с трением, мгновенно (нет запаздывания), поэтому естественно считать, что корреляционная функция случайной силы пропорциональна дельта-функции

$$\langle f_\alpha(t, i) f_\beta(t', j) \rangle = 2\xi T \delta(i - j) \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (204)$$

Поскольку на концах цепи упругая сила действует только с одной стороны, граничные условия имеют вид

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=N} = 0. \quad (205)$$

Решение, согласующееся с этими граничными условиями, ищем в виде

$$\mathbf{x}(t, i) = \mathbf{y}_0(t) + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{y}_p(t) \cos \frac{\pi p i}{N}. \quad (206)$$

Величина $\mathbf{y}_0(t)$ определяет движение центра масс \mathbf{X} цепи, поскольку

$$\mathbf{X}(t) = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{x}(i, t) di = \mathbf{y}_0. \quad (207)$$

Из уравнения Ланжевена получаем

$$\xi \frac{\partial \mathbf{y}_0}{\partial t} = \frac{1}{N} \int_0^N \xi \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} di = \frac{1}{N} \int_0^N \left(k \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial i^2} + \mathbf{f}(i, t) \right) di = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{f}(i, t) di, \quad (208)$$



так как $\frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \Big|_{i=0,N} = 0$. Тогда

$$\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0) = \frac{1}{N\xi} \int_0^t dt' \int_0^N \mathbf{f}(i, t') di. \quad (209)$$

Среднеквадратичное смещение центра масс за время t

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle &= \\ &= \frac{1}{N^2 \xi^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \int_0^N di \int_0^N dj \delta(i - j) \delta(t - t') 6\xi T = \frac{6T}{N\xi} t \end{aligned} \quad (210)$$

позволяет найти коэффициент диффузии D_c полимерной цепи

$$D_c = \frac{T}{N\xi}, \quad (211)$$

который оказывается в N раз меньше коэффициента диффузии одного звена.

На рис. 29 показано сравнение теоретического выражения с данными численного моделирования полимерной цепи.

Компоненты

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{2}{N} \int_0^N di \mathbf{x}(t, i) \cos \frac{\pi p i}{N} \quad p = 1, 2, \dots$$

с $p > 0$ описывают внутренние движения в цепи. Используя уравнение Ланжевена, получим

$$\frac{\partial \mathbf{y}_p}{\partial t} = \frac{2}{N\xi} \int_0^N di \left[k \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial i^2} + \mathbf{f}(i, t) \right] \cos \frac{\pi p i}{N} = \frac{2}{N\xi} \mathbf{f}_p(t) - \frac{1}{\tau_p} \mathbf{y}_p(t), \quad (212)$$

где

$$\mathbf{f}_p(t) = \int_0^N \mathbf{f}(i, t) \cos \frac{\pi p i}{N} di, \quad \tau_p = \frac{N^2 \xi}{k \pi^2 p^2}. \quad (213)$$



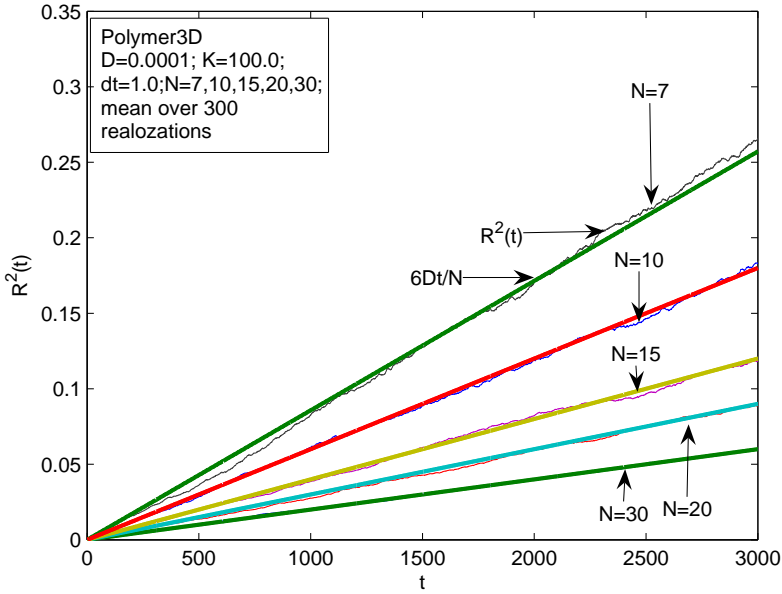


Рис. 29. Среднеквадратичное смещение центра масс полимерной цепи как функция времени

При интегрировании этого уравнения удобно начальное условие отнести к моменту времени $t' \rightarrow -\infty$ и выбрать его равным нулю, поскольку его влияние из-за трения пренебрежимо мало. Тогда решением уравнения Ланжевена является

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{2}{N\xi} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \mathbf{f}_p(t') dt'. \quad (214)$$

Используя выражение для коррелятора случайной силы, находим

$$\langle f_p(t) \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = TN\xi \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (215)$$

Теперь можно вычислить коррелятор

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(0) \rangle &= \frac{12T\delta_{pq}}{N\xi} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^0 dt'' e^{-(t-t'-t'')/\tau_p} \delta(t' - t'') = \\ &= \frac{6T\tau_p\delta_{pq}}{N\xi} e^{-t/\tau_p}. \quad (216)\end{aligned}$$

Расстояние между концами цепи можно представить в виде

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{x}(t, N) - \mathbf{x}(t, 0) = \sum_{p=1,2,3,4,\dots} [(-1)^p - 1] \mathbf{y}_p(t) = -2 \sum_{p=1,3,5,\dots} \mathbf{y}_p(t). \quad (217)$$

Тогда при использовании выражения для $\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(0) \rangle$ зависимость от времени коррелятора расстояния между концами цепи имеет вид

$$\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle = \frac{8Na^2}{\pi^2} \sum_{p=1,3,5,\dots} \frac{1}{p^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right). \quad (218)$$

Минимальное время релаксации, $\tau_1 = N^2 a^2 \xi / (3T\pi^2)$, определяет поведение коррелятора расстояния между концами цепи на больших временных масштабах.

Для сравнения полученного выражения с численными данными движение полимерной цепи моделируется в течение времени $T = 10000$. Типичное поведение среднеквадратичного расстояния между концами цепи как функция времени приведено на рис. 30

На рис. 31 показано сравнение теоретического выражения

$$S(t) = \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle / \langle \mathbf{R}(t)^2 \rangle$$

с данными численного моделирования полимерной цепи для $N = 7, 10, 15$. Усреднение проводится по пяти реализациям, а для каждой реализации – по времени $t_1 = 1000-9000$.



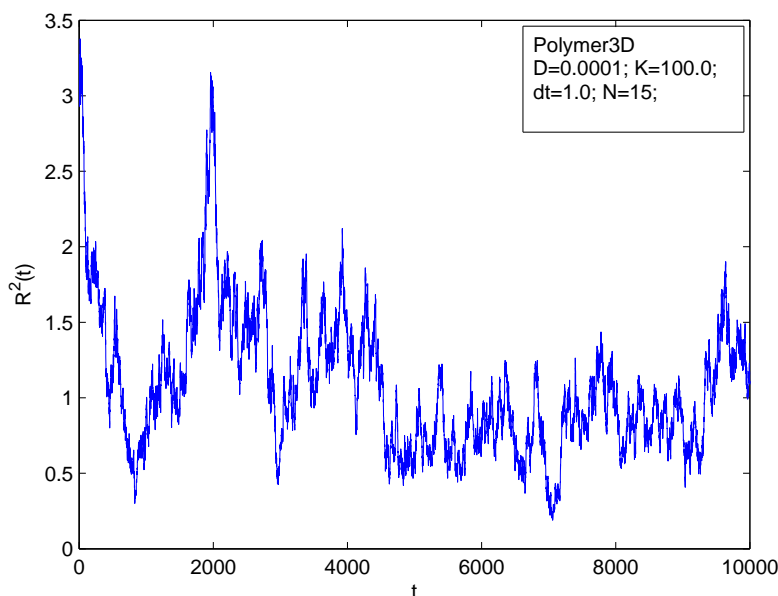


Рис. 30. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи как функция времени

При $t = 0$ воспроизводится хорошо известный результат $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2$, поскольку

$$\sum_{p=1,3,5\dots} \frac{1}{p^2} = \sum_{p=1,2,3,4\dots} \frac{1}{p^2} - \sum_{p=2,4,6\dots} \frac{1}{p^2} = \sum_{p=1,3,5\dots} \frac{1}{p^2} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{\pi^2}{8}, \quad (219)$$

где использовано

$$\sum_{p=1,2,3,4\dots} \frac{1}{p^2} = \zeta_2(1) = \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}. \quad (220)$$



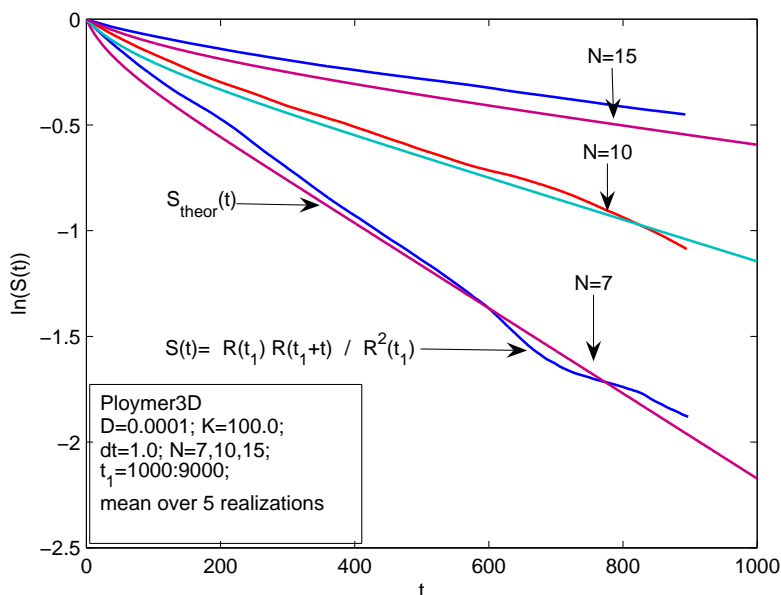


Рис. 31. Корреляционная функция расстояния между концами цепи как функция времени

Идеальная цепь с учетом движения растворителя

Движение звеньев цепи возмущает движение жидкости, в которую помещен полимер, и этот эффект учитывается в уравнении Ланжевена с помощью дополнительной силы $\xi \mathbf{v}(\mathbf{x}_i)$:

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{x}_i}{\partial i^2} + \mathbf{f}_i(t) + \xi \mathbf{v}(\mathbf{x}_i), \quad (221)$$

где $\mathbf{v}(\mathbf{x}_i)$ – возмущение поля скоростей жидкости в точке нахождения i -го звена цепи за счет движения других звеньев (так называемое гидродинамическое взаимодействие). Движение жидкости будем описывать уравнением Навье – Сток-

са

$$\eta \Delta \mathbf{v} - \nabla P + \mathbf{F} = 0, \quad (222)$$

где P – давление. \mathbf{F} – внешнюю силу, действующую на единицу объема жидкости, представим в виде

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \sum_i \left[\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} + \mathbf{f}_i(t) \right] \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (223)$$

где $\mathbf{f}_i(t)$ – случайная сила. Перепишем уравнение Навье – Стокса для фурье-компонент:

$$\eta k^2 \mathbf{v}_k - i\mathbf{k} P_k + \mathbf{F}_k = 0. \quad (224)$$

Используя уравнение несжимаемости

$$\text{div} \mathbf{v} = 0, \quad (225)$$

можно выразить давление в виде

$$P_k = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{F}_k / k^2 \quad (226)$$

и получить

$$\mathbf{v}_k = (\mathbf{F}_k - \mathbf{n}_k (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{F}_k)) / (\eta k^2), \quad (227)$$

где $\mathbf{n}_k = \mathbf{k}/k$ – единичный вектор. После обратного фурье-преобразования получим

$$\mathbf{v}_\alpha(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' H_{\alpha\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{F}_\beta(\mathbf{x}), \quad (228)$$

где ввели тензор Озеена

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{\eta k^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \mathbf{n}_k^\alpha \mathbf{n}_k^\beta \right) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (229)$$

Для изотропной среды тензор Озеена можно представить в виде

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = A \delta_{\alpha\beta} + B \mathbf{n}_r^\alpha \mathbf{n}_r^\beta. \quad (230)$$



Сворачивая его с $\delta_{\alpha\beta}$ и $\mathbf{n}_r^\alpha \mathbf{n}_r^\beta$, получим

$$H_{\alpha\alpha} = 3A + B, \quad H_{\alpha\beta} \mathbf{n}_r^\alpha \mathbf{n}_r^\beta = A + B. \quad (231)$$

Интегралы равны

$$\begin{aligned} 3A + B &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{2}{\eta k^2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \\ &= \frac{2 \cdot 2\pi}{\eta(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{du}{r} \int_{-1}^1 e^{-iu \cos \theta} d \cos \theta = \\ &= \frac{1}{\pi^2 \eta r} \int_0^\infty \frac{\sin u}{u} du = \frac{1}{2\pi \eta r}, \end{aligned} \quad (232)$$

где ввели обозначение $u = kr$,

$$\begin{aligned} A + B &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1 - (\mathbf{n}_r \mathbf{n}_k)^2}{\eta k^2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \\ &= \frac{2 \cdot 2\pi}{\eta(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{du}{r} \int_{-1}^1 (1 - \cos^2 \theta) e^{-iu \cos \theta} d \cos \theta = \\ &= \frac{1}{2\pi^2 \eta r} \int_0^\infty \left(1 + \frac{d^2}{du^2}\right) \frac{\sin u}{u} du = \frac{1}{4\pi \eta r}. \end{aligned} \quad (233)$$

Тогда

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi \eta r} (\delta_{\alpha\beta} + \mathbf{n}_r^\alpha \mathbf{n}_r^\beta), \quad (234)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{x}_i - \mathbf{r}_j$ разность координат i -го и j -го звеньев цепи. Для упрощения использования этого выражения в уравнении Ланжевена проводят его предварительное усреднение по равновесному распределению звеньев полимерной цепи:

$$\langle H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{8\pi \eta} \frac{1}{\langle |r_{ij}| \rangle} \langle (\delta_{\alpha\beta} + \mathbf{n}_r^\alpha \mathbf{n}_r^\beta) \rangle = \frac{1}{6\pi \eta} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\langle |r_{ij}| \rangle}. \quad (235)$$



Выполняя усреднение по гауссовому распределению, получим

$$\begin{aligned}\langle H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{6\pi\eta} \int_0^\infty \left(\frac{3}{2\pi|i-j|a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2|i-j|a^2}\right) 4\pi r dr \\ &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\eta a} (6\pi^2|i-j|)^{-1/2}.\end{aligned}\tag{236}$$

Подставляя это выражение в уравнение Ланжевена и переходя к нормальным координатам, получим

$$\frac{\partial \mathbf{y}_p}{\partial t} = \sum_{q=0}^{\infty} h_{pq} \left(f_q(t) - \frac{k\pi^2 q^2}{N\xi} \right), \tag{237}$$

где

$$h_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N di \int_0^N dj \left[H_{ij} \cos\left(\frac{\pi p i}{N}\right) \cos\left(\frac{\pi q j}{N}\right) \right]. \tag{238}$$

Приближенное вычисление дает

$$h_{pq} = \frac{\delta_{pq}}{\eta a} (12\pi N p)^{-1/2}. \tag{239}$$

Тогда из решения уравнения Ланжевена получается такой же результат, что и без учета возмущения движения жидкости в предыдущем пункте, но с эффективным коэффициентом трения:

$$\xi_p = 1/h_p = \eta a (12\pi N p)^{1/2}. \tag{240}$$

Значит максимальное время релаксации равно

$$\tau_1 = \frac{\xi_1 N a^2}{6\pi^2 T} \sim N^{3/2}. \tag{241}$$

Коэффициент диффузии цепи определяется соотношением

$$D = \frac{T}{\xi_0} = \frac{4T}{3(6\pi^2 N)^{1/2} \eta a} \sim N^{-1/2}, \tag{242}$$



где $\xi_0 = (h_{00})^{-1}$ выводится непосредственно из (238). Сравнение полученных результатов с предыдущим пунктом показывает более слабую зависимость времени релаксации и коэффициента диффузии полимерной цепи от числа звеньев N .

5.2. Динамика рассеяния излучения полимерной цепью

Динамику полимерной цепи можно изучать в экспериментах по неупругому рассеянию излучения. В данных экспериментах интенсивность рассеянного излучения пропорциональна величине

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} S(\mathbf{k}, t), \quad (243)$$

где динамический структурный фактор

$$S(\mathbf{k}, t) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))} \right\rangle \quad (244)$$

отличается от статического (170) учетом зависимости координат полимерных звеньев от времени.

В случае $kR \ll 1$, где $R \sim Na^2$ — характерный размер полимерного клубка в динамическом структурном факторе, можно заменить координаты мономеров на координаты центра масс:

$$S(\mathbf{k}, t) \approx N \left\langle \sum_i \sum_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))} \right\rangle. \quad (245)$$

Величина $(\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))$ имеет гауссово распределение с моментами

$$\langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0)) \rangle = 0, \quad \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle = \frac{6Tt}{N\xi}. \quad (246)$$



Тогда получаем

$$S(\mathbf{k}, t) \approx N \int \frac{d^3 r}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - r^2/4Dt}. \quad (247)$$

Подставляя это выражение в (243) имеем зависимость сечения рассеяния от частоты

$$S(\mathbf{k}, \omega) \sim \frac{Dk^2}{(Dk^2)^2 + \omega^2}, \quad (248)$$

что позволяет по данным рассеяния (в пределе $kR \ll 1$) определить коэффициент диффузии полимерного клубка как целого. Для изучения внутренних движений звеньев в полимерном клубке следует использовать измерения при рассеянии излучения на большие углы (тогда $kR \gg 1$). В этом случае сечение рассеяния имеет, как и выше, максимум при $\omega = 0$. Ширину максимума $\Delta\omega$ можно определить из соображений размерности при условии независимости от полного числа звеньев в цепи

$$\Delta\omega \sim Dk^2(kR)^\alpha \sim R^{-1+\alpha} \sim R^0 \rightarrow \alpha = 1, \quad (249)$$

где мы использовали $D \sim 1/R$. Таким образом в пределе $kR \gg 1$ ширина сечения рассеяния должна иметь зависимость $\Delta\omega \sim k^3$, что подтверждается экспериментально.

5.3. Растяжение полимерной цепи хаотическим потоком

Гибкий полимер, состоящий из N звеньев длиной l , принимает в жидкости запутанную, клубковую конфигурацию с характерным размером $R_0 = \sqrt{N}l \ll Nl$ (длины цепи в растянутом состоянии). Помещенный в турбулентный поток, полимер принимает вытянутую конфигурацию, так что его можно приближенно описать, указывая лишь расстояние между



концами цепи. Как правило, характерный размер полимера даже в растянутом состоянии гораздо меньше вязкого масштаба турбулентного потока, поэтому действующая со стороны потока жидкости растягивающая сила пропорциональна расстоянию между концами цепи R . Уравнение Ланжевена принимает вид

$$\frac{dR}{dt} = \sigma(t)R + f(R), \quad (250)$$

где σ – градиент скоростей в турбулентном потоке. Его среднее значение и среднеквадратичное отклонение задаются соотношениями $\langle \sigma(t) \rangle = \lambda$, $\langle (\sigma(t) - \lambda)(\sigma(t') - \lambda) \rangle = D\delta(t - t')$, а $f(R)$ – упругая сила натяжения полимера, имеющая энтропийное происхождение.

Найдем сначала вид функции $f(R)$ для модели свободносочлененной цепи из N звеньев длиной l . Действие внешней силы \vec{F} на каждое звено полимерной цепи эквивалентно действию потенциала $U_i = -\vec{F} \cdot \vec{r}_i$, где r_i – радиус вектор i -го звена. Расстояние между концами цепи R в этом случае находится из

$$R = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l \cos \theta_i \right) e^{\beta F l \cos \theta_i} 2\pi d(\cos \theta_i), \quad (251)$$

где статсумма Z равна

$$Z = \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \cos \theta_i} 2\pi d(\cos \theta_i), \quad (252)$$

$\beta = 1/T$ – обратная температура, θ_i – угол между i -м звеном и направлением внешней силы \vec{F} . Размер полимера под



действием внешней силы определяется выражением

$$R = N \frac{\int_{-1}^{+1} l \cos \theta_i e^{\beta Fl \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta Fl \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)} =$$

$$= \frac{N}{\beta F} \left[\frac{\beta Fl (e^{\beta Fl} + e^{-\beta Fl})}{e^{\beta Fl} - e^{-\beta Fl}} - 1 \right]. \quad (253)$$

Из 3-го закона Ньютона следует, что упругая сила в равновесии должна компенсировать внешнюю силу, т. е. $f(R) = -F(R)$. Для слабого растяжения, $\beta fl \ll 1$,

$$R \approx -\frac{1}{3} N l^2 \beta f, \text{ откуда } f \approx -\frac{3TR}{Nl^2}, \quad (254)$$

тогда как для сильного растяжения, $\beta fl \gg 1$,

$$R \approx Nl + \frac{N}{\beta f}, \text{ откуда } f(R) \approx -\frac{T}{l(1 - R/Nl)}. \quad (255)$$

Для последующего применения удобно описывать зависимость силы от растяжения во всем интервале $(\sqrt{N}l, Nl)$ с помощью интерполяционной формулы

$$f \approx -\frac{T}{l} \left(2x + \frac{x}{1-x} \right), \quad (256)$$

где $x = R/Nl$. Полученные формулы справедливы лишь при $R \gg \sqrt{N}l$, когда полимерная цепь растянута и ее поведение можно описывать в терминах силы $f(R)$ энтропийного происхождения.

Теперь найдем функцию распределения $P(\rho, t)$ по размерам полимера ρ , используя уравнение Ланжевена (ρ ввели, чтобы не путать с $R(t)$). По определению

$$P(\rho, t) = \langle \delta(\rho - R(t)) \rangle. \quad (257)$$

Тогда

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = \left\langle -\frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial \rho} \delta(\rho - R(t)) \right\rangle = \frac{\partial j(\rho, t)}{\partial \rho}, \quad (258)$$

где

$$j(\rho, t) = -\left\langle \frac{dR}{dt} \delta(\rho - R(t)) \right\rangle = -\rho \langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle - f(\rho) P(\rho, t). \quad (259)$$

Величина $R(t)$ коррелирует с $\sigma(t)$. Поэтому для вычисления $\langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle$ представим $R(t)$ в виде

$$R(t) \approx R(t - \varepsilon) + \int_{t-\varepsilon}^t \sigma(t') R(t') dt' + \varepsilon f(R), \quad (260)$$

где $\varepsilon \rightarrow 0$. Последние два члена малы, и можно разложить δ -функцию по малому параметру, что дает

$$\begin{aligned} \langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle &= \lambda P(\rho) - \left\langle \sigma(t) \int_{t-\varepsilon}^t \sigma(t') R(t') dt' \frac{\partial}{\partial \rho} \delta(\rho - R(t)) \right\rangle = \\ &= \lambda P(\rho) - \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{D}{2} \rho P(\rho), \end{aligned} \quad (261)$$

где мы использовали $\int_0^\infty \delta(x) dx = 1/2$ и перешли к пределу $\varepsilon \rightarrow 0$.

Окончательно для функции распределения $P(\rho, t)$ по размерам цепи получаем уравнение типа Фоккера – Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\rho, t) = \frac{\partial}{\partial \rho} (-f(\rho) P - \lambda \rho P) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho P) \right] \equiv \frac{\partial j}{\partial \rho}, \quad (262)$$

где

$$j = (-f(\rho) - \lambda \rho) P(\rho, t) + \frac{D \rho}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho P(\rho, t)). \quad (263)$$



Найдем стационарное решение этого уравнения с $j = 0$ (полимеры не рождаются и не уничтожаются). Тогда, заменив $\rho \rightarrow R$, получим из (263)

$$\frac{d(RP)}{RP} = \frac{2(f(R) + \lambda R)dR}{DR^2}, \quad (264)$$

откуда

$$P(R) = A \frac{1}{R} \exp \left(\frac{2}{D} \int^R \frac{(f(r') + \lambda r') dr'}{r'^2} \right), \quad (265)$$

где A – нормировочная постоянная.

Наиболее интересен случай сильного растяжения полимера (возможность разрыва цепи не рассматриваем). Используя интерполяционную формулу для силы (256), получаем

$$\begin{aligned} \frac{2}{D} \int^R \frac{(f(r') + \lambda r') dr'}{r'^2} = \\ = -\frac{2T}{DNl^2} \int^{R/Nl} \left(\frac{2}{x} + \frac{1}{x(1-x)} \right) dx + \frac{2\lambda}{D} \int^{R/Nl} \frac{dx}{x}. \end{aligned} \quad (266)$$

Вычисляя интегралы, находим

$$P(R) = \frac{A}{Nl} \left(\frac{R}{Nl} \right)^{a-1} \left(1 - \frac{R}{Nl} \right)^b, \quad (267)$$

где

$$a = \frac{2}{D} \left(\lambda - \frac{3T}{Nl^2} \right), \quad b = \frac{2T}{DNl^2}. \quad (268)$$

Это распределение имеет смысл (нормируемо) только в достаточно сильном растягивающем потоке, $a > 0$ ($\lambda > 3T/Nl^2$), поскольку мы изначально предполагали, что цепь является сильно вытянутой и ее можно описать одномерной моделью. Естественно, что детали поведения функции распределения зависят от используемой модели полимера.



Нормировочная постоянная A определяется из условия

$$\frac{A}{Nl} \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^b dx = \frac{A}{Nl} \frac{\Gamma(a)\Gamma(b+1)}{\Gamma(a+b+1)} = 1. \quad (269)$$

Тогда моменты равны

$$\overline{R^n} = (Nl)^n \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(a+b+1)}{\Gamma(a)\Gamma(a+b+1+n)}. \quad (270)$$

В частности,

$$\overline{R} = \frac{Nla}{a+b+1}, \quad \overline{R^2} = \frac{(Nl)^2 a(a+1)}{(a+b+1)(a+b+2)}, \quad (271)$$

где использовано $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$.

Наибольший интерес представляет поведение цепи вблизи порога $a \ll 1$ ($D \gg \lambda - 3T/Nl^2$) (где оно слабо зависит от используемой модели полимера):

$$\overline{R} \approx \frac{Nla}{b+1}, \quad \overline{R^2} \approx \frac{(Nl)^2 a}{(b+1)(b+2)}, \quad (272)$$

откуда

$$\frac{\overline{R^2} - \overline{R}^2}{\overline{R}^2} \approx \frac{b+1}{a(b+2)} \gg 1, \quad (273)$$

т. е. длина цепи сильно флуктуирует. Условие $a \ll 1$ следует уточнить. Поскольку мы считали цепь вытянутой по сравнению с равновесным значением, то из $\overline{R} > l\sqrt{N}$ следует, что $a > (1+b)/\sqrt{N}$.

5.4. Прохождение полимера сквозь нанопоры

Задача о прохождении полимера сквозь поры (в более общем случае сквозь барьеры) возникает во многих физических, химических и биологических процессах. Мы ограни-



чимся задачей прохождения гибкого полимера сквозь нанопоры. В этом случае задача становится эффективно одномерной и может быть сформулирована как задача о прохождении длинным полимером относительно узкого потенциального барьера за счет разности потенциалов по обе стороны барьера.

Кинетику прохождения полимера сквозь нанопоры можно описывать с помощью уравнения Ланжевена (221)

$$\xi \frac{\partial x_i}{\partial t} = k \frac{\partial^2 x_i}{\partial i^2} + U'(x_i) + f_i(t), \quad (274)$$

где $k = 3T/l^2$, $U(x_i)$ – потенциал барьера. Граничные условия имеют вид (205)

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=N} = 0. \quad (275)$$

За счет разности потенциалов по обе стороны барьера полимер будет переходить с одной стороны барьера на другую. На рис. 32 приведены данные численного моделирования полимерной цепи в потенциале в виде двойной ямы для различных времен. В начальный момент времени полимерная цепь была локализована в левой яме, а затем, медленно преодолевая потенциальный барьер, перешла в правую, где потенциал меньше.

Время перехода цепи складывается из времени, необходимого для инициализации перехода за счет преодоления барьера концом цепи, t_{act} , и времени перехода t_{cross} основной массы цепи.

Время $t_{act} \sim \exp(-U_0 n/T)$, где U_0 – высота потенциального барьера, n – число звеньев на конце цепи на ширине барьера.

Время перехода t_{cross} основного числа звеньев цепи оценим, считая скорость движения цепи v постоянной, т. е. ищем



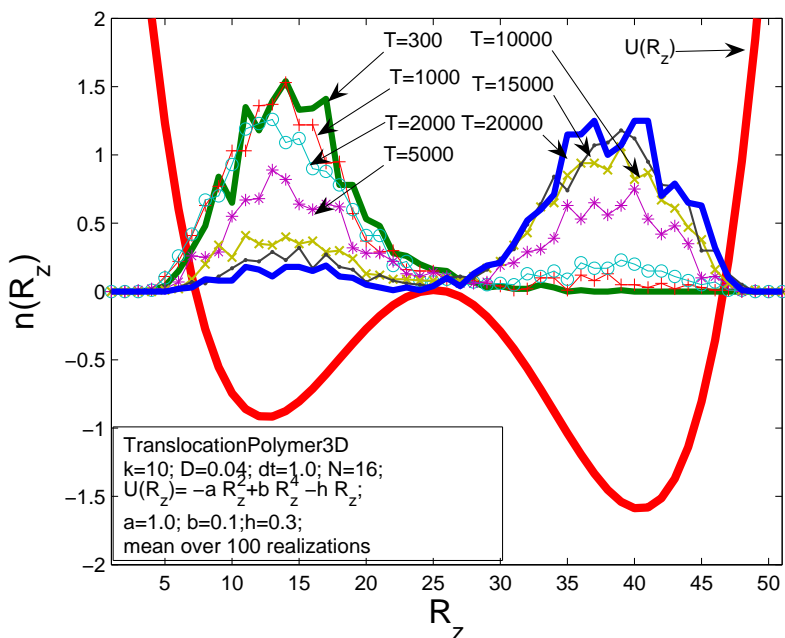


Рис. 32. Распределение плотности числа звеньев полимерной цепи в потенциальной яме $U(R_z)$ для различных времен

решение уравнения Ланжевена в виде $x_i(t) = R(\tau)$, где $\tau = i - vt$. Тогда получаем

$$v\xi \frac{dR}{d\tau} + k \frac{d^2 R}{d\tau^2} = U'(R). \quad (276)$$

Представим потенциал барьера в виде двойной ямы

$$U(R) = -\frac{a}{2}R^2 + \frac{u}{4}R^4 - hR, \quad (277)$$

где коэффициенты a, u, h выбраны положительными и определяют высоту барьера $U_0 = a^2/(4u)$, положение минимумов $\pm R_0 = \pm a/u$ и разность потенциалов $\Delta U \approx h$ по разные

стороны барьера при условии $h \ll aR_0$. Умножая уравнение (276) на $dR/d\tau$, интегрируя по τ от $-\infty$ до ∞ и используя граничные условия $R \rightarrow \pm R_0$, $dR/d\tau \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \pm\infty$, получим

$$v = \frac{2hR_0}{\int_{-\infty}^{+\infty} (dR/d\tau)^2 d\tau}. \quad (278)$$

Интеграл можно вычислить в пределе $h \rightarrow 0$, когда $v \rightarrow 0$ и $R(\tau) = R_0 \tanh(\sqrt{a/2k}\tau)$, получая

$$t_{cross} = \frac{N}{v} \sim \sqrt{\frac{a}{k}} \frac{N}{hR_0^2}. \quad (279)$$

Для не слишком широкого барьера, сравнимых значений U_0 и T и $N \gg 1$ полное время перехода барьера определяется значением $t_{cross} \sim N/\sqrt{T}$.

5.5. Вытягивание полимера из потенциальной ямы

Кинетику вытягивания полимера из потенциальной ямы под действием внешней силы F , приложенной к одному концу (рис. 33), также можно описывать с помощью уравнения Ланжевена (221):

$$\xi \frac{\partial R(i, t)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 R(i, t)}{\partial i^2} - \frac{\partial U(R(i, t))}{\partial R}, \quad (280)$$

где $k = 3T/l^2$, $U(R)$ – потенциал барьера. Граничное условие на конце цепи, к которому приложена внешняя сила F , имеет вид

$$\left. \frac{\partial R(i, t)}{\partial i} \right|_{i=0} = \frac{F}{k}. \quad (281)$$

Обозначим за U_0 глубину потенциальной ямы, n_0 – номер звена на границе барьера (звенья цепи с номерами $n_0 < i \leq N$ находятся в потенциальной яме, а с номерами $i \leq n_0$ –



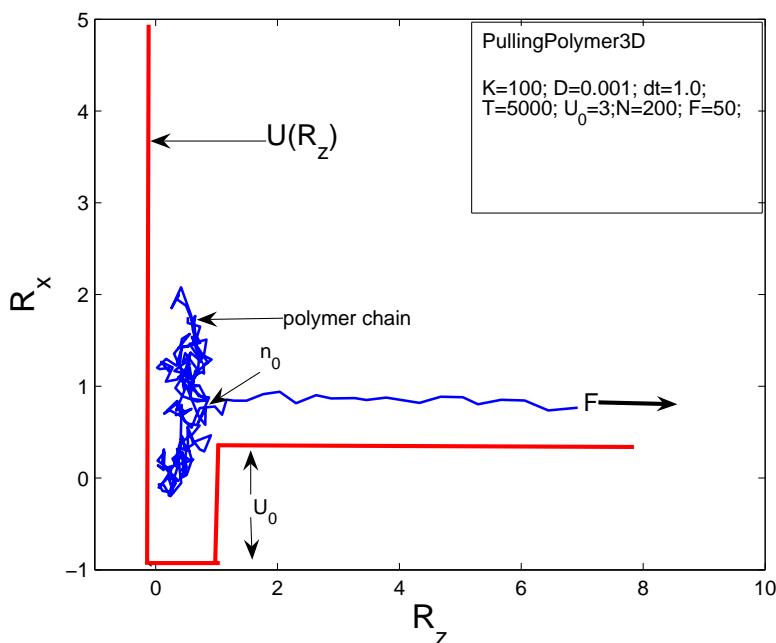


Рис. 33. Вытягивание полимера из потенциальной ямы $U(R_z)$ внешней силой F , приложенной к концу полимера

свободны). Умножая обе части этого уравнения на $\partial R(i, t)/\partial i$ и интегрируя по i в пределах от n_0 до N , получим

$$\xi \int_{n_0}^N \frac{\partial R(i, t)}{\partial t} \frac{\partial R(i, t)}{\partial i} di = \frac{k}{2} \left(\frac{\partial R(i, t)}{\partial i} \right)_{n_0}^2 - U_0. \quad (282)$$

Пренебрегая левой частью (для звеньев цепи, захваченных потенциальной ямой, малы производные), получим другое граничное условие

$$\left(\frac{\partial R(i, t)}{\partial i} \right)_{n_0} = \sqrt{\frac{2U_0}{k}} \equiv \frac{F_c}{k}, \quad (283)$$

которое определяет также критическое значение силы, необходимой для вытягивания цепи из потенциальной ямы глубиной U_0 : $F_c = \sqrt{2kU_0}$. Когда приложенная сила превышает критическое значение, величина n_0 будет зависеть от времени. Для правой части цепи, звенья которой преодолели потенциальный барьер, уравнение принимает вид

$$\xi \frac{\partial R(i, t)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 R(i, t)}{\partial i^2}, \quad i \leq n_0, \quad (284)$$

с полученными выше граничными условиями. Данная задача с одним граничным условием, зависящим от времени, аналогична известной задаче Стефана. Ищем решение этого уравнения в скейлинговом виде

$$R(i, t) = A(t)f(z), \quad (285)$$

где $z = i/(\gamma\sqrt{t})$. Множитель $A(t)$ необходим, чтобы удовлетворить граничному условию на конце цепи, к которому приложена внешняя постоянная сила F :

$$\left(\frac{\partial R(i, t)}{\partial i} \right)_{i=0} = \frac{A(t)}{\gamma\sqrt{t}} \left(\frac{df}{dz} \right)_{z=0} = \frac{F}{k}. \quad (286)$$

Отсюда находим, что $A(t) = \sqrt{t}$. Подставляя скейлинговое решение в уравнение (284), получим

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + z \frac{df}{dz} - f = 0 \quad (287)$$

при выборе $\gamma = \sqrt{2k/\xi}$. Легко проверить, что одним из решений этого уравнения будет $f_1(z) = A_1 z$. Чтобы найти другое решение, сделаем подстановку:

$$f(z) = zg(z), \quad \rightarrow \quad f' = g + zg', \quad f'' = 2g' + zg''. \quad (288)$$

Получаем уравнение

$$zg'' + (2 + z^2)g' = 0, \quad \frac{dg'}{g'} = - \left(\frac{2}{z} + z \right) dz. \quad (289)$$

Интегрируя, находим

$$g' = \frac{A_2}{z^2} e^{-z^2/2}. \quad (290)$$

Интегрируя еще раз, имеем

$$g = A_2 \int \frac{1}{z^2} e^{-z^2/2} dz = A_2 \left(-\frac{e^{-z^2/2}}{z} - \int_0^z e^{-s^2/2} ds \right) + A_1. \quad (291)$$

Таким образом, переопределяя константы, получаем общее решение уравнения для функции f :

$$f = C_1 z + C_2 \left(\exp(-z^2/2) + z \int_0^z \exp(-s^2/2) ds \right). \quad (292)$$

Граничное условие на конце цепи, к которому приложена внешняя сила F , сводится к

$$\left(\frac{df}{dz} \right)_{z=0} = \left(C_1 + C_2 \int_0^z \exp(-s^2/2) ds \right)_{z=0} = C_1 = \frac{\gamma F}{k} \quad (293)$$

Граничное условие на границе ямы, $R(i_0, t) = 0$, принимает вид

$$\left(\frac{df}{dz} \right)_{z=z_0} = C_1 + C_2 \int_0^{z_0} \exp(-s^2/2) ds = \frac{\gamma F_c}{k}. \quad (294)$$

Номер звена z_0 в приведенных переменных, находящийся на границе ямы, определяется из уравнения

$$f = C_1 z_0 + C_2 \left(\exp(-z_0^2/2) + z_0 \int_0^{z_0} \exp(-s^2/2) ds \right) = 0. \quad (295)$$

Отсюда

$$\frac{F - F_c}{F_c} = z_0 \exp(z_0^2/2) \int_0^{z_0} \exp(-s^2/2) ds. \quad (296)$$



Найдя из этого выражения значение $z_0 = i_0/(\gamma\sqrt{t})$ и полагая $i_0 = N$, полному числу звеньев в цепи, получим время полного выхода T_{esc} цепи из потенциальной ямы

$$T_{esc} = \frac{N^2}{\gamma^2 z_0^2}. \quad (297)$$

В случае, когда вытягивающая сила незначительно превышает критическую, $F - F_c \ll F_c$, получим

$$T_{esc} \approx \frac{N^2 F_c \xi}{2k(F - F_c)}, \quad (298)$$

т. е. время выхода цепи заметно увеличивается при приближении к порогу. В другом предельном случае $F \gg F_c$ получаем

$$T_{esc} \approx \frac{N^2 \xi}{4k \ln(F/F_c)}, \quad (299)$$

т. е. время выхода цепи логарифмически медленно уменьшается при увеличении вытягивающей силы.

5.6. Освобождение полимера из сферической мембраны

Рассмотрим кинетику освобождения полимерной цепи из сферической мембраны радиуса R , используя упрощенное рассмотрение этого процесса как одномерную диффузию цепи с помощью уравнения Фоккера – Планка. Движущей силой выхода полимера являются энтропийные эффекты, связанные с уменьшением энтропии при заключении полимера в ограниченный объем. Мы рассмотрим случай, когда невозмущенный размер цепи $R_0 = l\sqrt{N}$ значительно превосходит радиус R ограничивающей сферической мембраны. На рис. 34 показана полимерная цепь, выходящая из сферической мембраны. Вне мембраны находится n звеньев цепи,



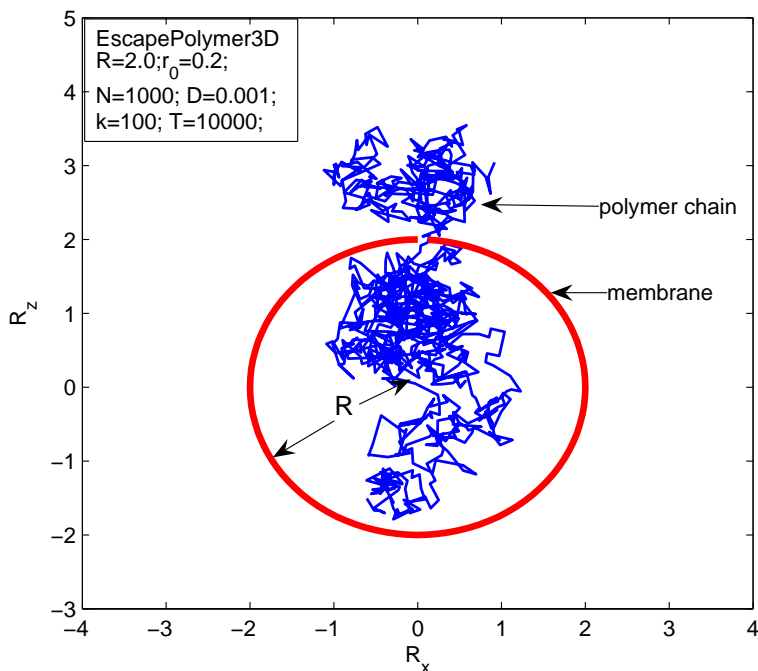


Рис. 34. Выход полимера из сферической мембраны радиуса R

внутри – $(N - n)$. Для оценки полного времени выхода полимера из ограничивающего объема рассмотрим уравнение Фоккера-Планка для вероятности $P(n, t|n_0)$ найти в момент времени t вне мембраны n звеньев, если в начальный момент снаружи находилось n_0 звеньев.

$$\frac{\partial P(n, t|n_0)}{\partial t} = \frac{D}{l^2} \frac{\partial}{\partial n} \left(P(n, t|n_0) \frac{\partial F}{\partial n} \right) + \frac{D}{l^2} \frac{\partial^2 P(n, t|n_0)}{\partial n^2}, \quad (300)$$

где $F(n)$ – изменение свободной энергии цепи, у которой n звеньев находится снаружи мембраны, а $N - n$ – внутри (по

отношению к свободной энергии неограниченной цепи). Это уравнение удобно переписать в виде

$$\frac{\partial P(n, t|n_0)}{\partial t} = \frac{D}{l^2} \frac{\partial}{\partial n} e^{-F/T} \frac{\partial}{\partial n} e^{F/T} P(n, t|n_0). \quad (301)$$

В случае $R \gg R_0$ основной вклад дает кусок цепи внутри мембраны. В приближении доминирования основного состояния получаем

$$F(n) \approx T \frac{\pi^2 l^2 (N - n)}{6R^2}. \quad (302)$$

Напомним, что этот вклад получается из изменения энтропии цепи и качественно может быть оценен следующим образом. Можно разбить цепь внутри мембраны на части с числом звеньев g , определяемым из условия $R^2 \sim gl^2$. Эти части цепи можно рассматривать как свободные. Однако они все должны находиться в ограниченном объеме, т. е. потери энтропии на каждый такой кусок цепи составляют величины $\sim \ln 2$, всего их $(N - n)/g$. Таким образом, энтропия цепи, заключенной в мембрану радиуса R , уменьшается на величину $\sim (N - n)l^2/R^2$.

Найдем среднее время T_{esc} , которое потребуется цепи для выхода из полости мембраны. Введем величину

$$G(t|n_0, t') = \int_1^N P(n, t|n_0, t') dn, \quad (303)$$

равную вероятности, что к моменту времени t цепь не выйдет полностью из мембраны. Тогда величина $1 - G(t|n_0, t')$ и есть вероятность, что к моменту времени t цепь вышла, и, соответственно, $-(\partial G/\partial t)dt$ – вероятность, что цепь покинула мембрану в интервал времени $(t, t + dt)$. Тогда

$$T_{esc}(n_0, t') = \int_0^\infty t \left(-\frac{\partial G}{\partial t} \right) dt = \int_0^\infty G(t|n_0, t') dt. \quad (304)$$



Величина $G(t|n_0, t')$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G(t|n_0, t')}{\partial t'} = \frac{D}{l^2} \frac{\partial}{\partial n_0} e^{F(n_0)/T} \frac{\partial}{\partial n_0} e^{-F(n_0)/T} G(t|n_0, t'). \quad (305)$$

Тогда, с учетом

$$\int_0^\infty \frac{\partial G(t|n_0, t')}{\partial t'} dt' = G(\infty) - G(0) = -1, \quad (306)$$

получим уравнение для T_{esc} :

$$\frac{D}{l^2} e^{F(n_0)/T} \frac{\partial}{\partial n_0} e^{-F(n_0)/T} \frac{\partial}{\partial n_0} T_{esc}(n_0) = -1. \quad (307)$$

Решением этого уравнения, с учетом начальных условий

$$\left(\frac{\partial T_{esc}}{\partial n_0} \right)_{n_0=1} = 0; \quad T_{esc}(n_0 = N) = 0, \quad (308)$$

будет

$$T_{esc} = \frac{1}{D} \int_1^N e^{F(n)/T} dn \int_1^n e^{-F(n')/T} dn' \approx \frac{6Nl^2R^2}{\pi^2 D l^2} = \frac{6N^2R^2}{\pi^2 D_0}, \quad (309)$$

где мы выразили коэффициент диффузии всей цепи D через коэффициент диффузии одного звена $D_0 = Const$.

Время T_{esc} действительно много больше времени релаксации целой цепи $\tau \sim N^2 l^2 / D_0$ при условии, что радиус мембраны R больше длины одного звена цепи l .

5.7. Кинетика образования полимеров

Рассмотрим наиболее простые модели образования полимерной цепи в результате химической реакции между элементарными звеньями и/или между другими цепями.



Поликонденсация линейных полимеров

В процессе поликонденсации происходит присоединение не только мономерных звеньев: могут соединяться и полимерные цепи. Ограничимся рассмотрением необратимого режима, когда вероятность разрыва полимерных цепей мала. Пусть $C(n)$ – концентрация линейных полимерных молекул с числом звеньев n и пусть в начальный момент времени имелись только мономерные звенья. Реакция роста цепи имеет вид



Хорошим приближением является предположение, что константа скорости необратимой реакции не зависит от числа звеньев в цепи. Изменение концентрации $C(n)$ со временем описывается уравнением

$$\frac{dC(n)}{dt} = K \left[\frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n''=1}^{\infty} C(n') C(n'') \delta(n, n' + n'') - C(n) \sum_{n'=1}^{\infty} C(n') \right]. \quad (311)$$

Первый член в правой части соответствует образованию полимерной молекулы с числом звеньев n из двух полимерных молекул с числом звеньев n' и n'' (в том числе и мономерных звеньев, т. е. $n', n'' = 1$), причем $n' + n'' = n$; второй член описывает исчезновение полимерных молекул с числом звеньев n за счет их реакции с любыми другими полимерными молекулами. Уравнения такого вида удобно решать с помощью производящих функций

$$g(s, t) = \sum_{n=1}^{\infty} f(n, t) s^n, \quad (312)$$

где s – непрерывная переменная и введена функция $f(n, t) \equiv C(n)/N_0$ – концентрация полимерных цепей с числом звеньев n , деленная на полное число мономеров N_0 . Ве-



личина

$$\theta(t) = g(s = 1, t) = \sum_{n=1}^{\infty} f(n, t) \quad (313)$$

подчиняется уравнению

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{K}{2} N_0 \theta^2 \quad (314)$$

с начальным условием $\theta(t = 0) = 1$, поскольку в начальный момент времени имелись только мономеры, т. е. $f(n = 1, t = 0) = 1$, $f(n > 1, t = 0) = 0$. Решением этого уравнения будет

$$\theta(t) = \frac{1}{1 + \tau}, \quad (315)$$

где $\tau \equiv K N_0 t / 2$. Уравнение для $g(s, t)$ принимает вид

$$\frac{dg(s, t)}{dt} = \frac{K N_0}{2} (g^2 - 2\theta g) \quad (316)$$

с начальными условиями $g(s, t = 0) = s$, $\theta(t = 0) = 1$. Используя уравнения для g и θ , получаем

$$\frac{dg}{d\theta} = \frac{-g^2 + 2\theta g}{\theta^2} = -\frac{g^2}{\theta^2} + 2\frac{g}{\theta}. \quad (317)$$

В этом однородном уравнении переменные разделяются после подстановки $g(\theta) = \theta h(\theta)$:

$$\frac{dg}{d\theta} = h + \theta \frac{dh}{d\theta} = -h^2 + 2h. \quad (318)$$

Тогда

$$\frac{dh}{h(1-h)} = \frac{dh}{h} + \frac{dh}{1-h} = \frac{d\theta}{\theta}, \quad (319)$$

откуда

$$\frac{h}{1-h} = \alpha \theta. \quad (320)$$



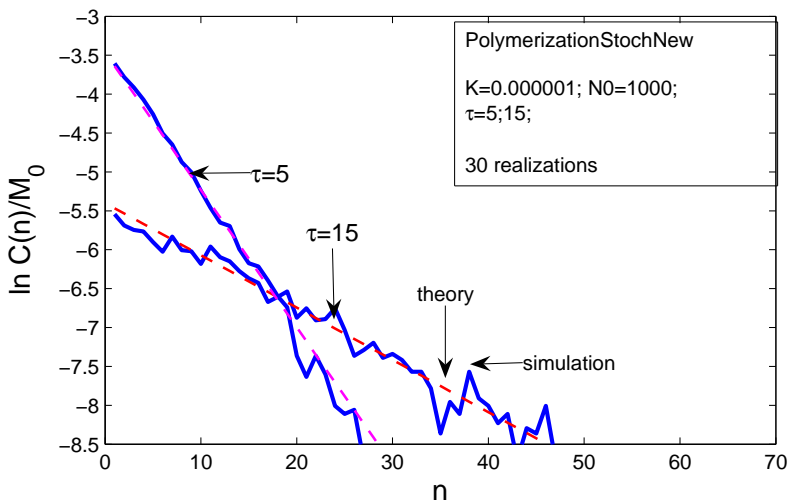


Рис. 35. Сравнение теоретических функций распределения $C(n)$ с данными численного моделирования для различных времен

Константа интегрирования α находится из начального условия: $\theta = 1$, $g(\theta = 1) = h(\theta = 1) = s$. В итоге

$$g(s, t) = \frac{s\theta^2}{1 - s(1 - \theta)}. \quad (321)$$

На рис. 35 показано сравнение полученных теоретических зависимостей с данными численного моделирования. Последнее выражение удобно представить в виде

$$g(s, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \theta^2 (1 - \theta)^{n-1} s^n, \quad (322)$$

из которого следует, что

$$f(n, t) = \theta^2(\tau)(1 - \theta(\tau))^{n-1}. \quad (323)$$

Таким образом мы нашли зависимость концентрации полимерных цепей с числом звеньев n от времени. Используя

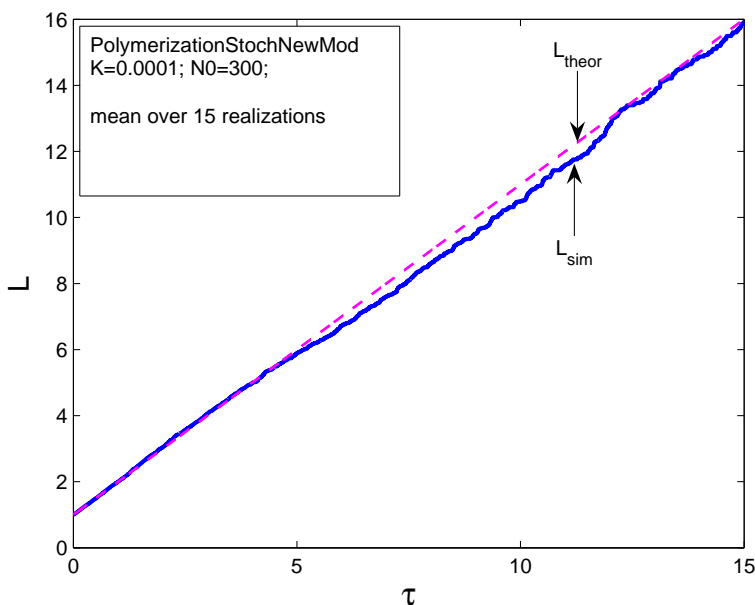


Рис. 36. Сравнение теоретического значения длины цепи L с данными численного моделирования для различных времен

это выражение можно найти, например, зависимость от времени средней степени полимеризации L

$$L = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t)}{\sum_{n=1}^{\infty} f(n, t)} = \frac{1}{\theta} = 1 + \tau = 1 + KN_0 t / 2, \quad (324)$$

где использовано

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n, t) = g(s = 1, t) = \theta, \quad (325)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = \left. \frac{dg}{ds} \right|_{s=1} =$$

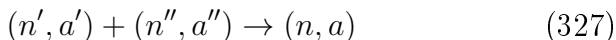
$$= \frac{d}{ds} \left[\frac{s\theta^2}{1 - s(1 - \theta)} \right]_{s=1} = \left. \frac{\theta^2}{[1 - s(1 - \theta)]^2} \right|_{s=1} = 1. \quad (326)$$

На рис. 36 показано сравнение полученных теоретических зависимостей с данными численного моделирования.

Естественно, что при конечном значении полного числа мономеров N_0 это решение ограничено временами $t \sim 1/K$.

Поликонденсация разветвленных полимеров

В данном случае полимерные молекулы (n, a) характеризуются не только числом n звеньев в цепи, но и числом $a > 2$ функциональных групп, способных реагировать с другими полимерами. Реакция роста цепи имеет вид



и протекает с константой скорости реакции $ka'a''$. В результате этой реакции образуется полимер с числом звеньев $n = n' + n''$ и числом функциональных групп $a = a' + a'' - 2$. Изменение концентрации $C(n, a)$ со временем описывается уравнением

$$\frac{dC(n, a)}{dt} = k_2 \sum_{n', a'} \sum_{n'', a''} a' a'' C(n', a') C(n'', a'') \cdot$$

$$\cdot \delta(n, n' + n'') \delta(a + 2, a' + a'') - ka C(n, a) \sum_{n', a'} a' C(n', a'). \quad (328)$$

Первый член в правой части соответствует образованию полимерной молекулы (n, a) из двух полимерных молекул (n', a') и (n'', a'') , причем $n' + n'' = n$, $a' + a'' - 2 = a$; второй член описывает исчезновение полимерных молекул (n, a) за счет их реакции с любыми другими полимерными молекулами. Для

решения уравнения используем производящую функцию

$$g(s, x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{a=f}^{\infty} f(n, a, t) s^n x^a, \quad (329)$$

где s, x – непрерывные переменные и введена функция $f(n, a, t) \equiv C(n, a, t)/N_0$ – концентрация полимерных цепей с числом звеньев n , деленная на полное число мономеров N_0 . Умножая кинетическое уравнение для концентраций на $s^n x^a$ и суммируя по всем возможным значениям n и a , получим уравнение для производящей функции $g(s, x, t)$:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = -\mu x \frac{\partial g}{\partial x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)^2 \quad (330)$$

с начальными условиями $g(t=0) = sx^f$. Безразмерная концентрация функциональных групп определяется как

$$\mu(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{a=f}^{\infty} a f(n, a, t) = \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{s=x=1}, \quad (331)$$

где $\tau = 2tkN_0$. Дифференцируя уравнение для $g(x, s, t)$ по x и полагая затем $x = 1$, получим

$$\left. \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{x=1, s=1} = -\mu \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{x=1, s=1} - \mu x \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right|_{x=1, s=1} + \left. \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right|_{x=1, s=1}. \quad (332)$$

Последние два члена сокращаются, и мы имеем

$$\frac{d\mu}{d\tau} = -\mu^2, \quad \mu(0) = f \quad (333)$$

с решением

$$\mu = \frac{f}{1 + f\tau}. \quad (334)$$



Решение уравнения для производящей функции можно записать через вспомогательную величину ξ , неявно определяемому уравнением

$$\xi = (1 - p)x + p\xi^{f-1}, \quad (335)$$

где $p = 1 - \mu/f$ – степень конверсии групп, в виде

$$g(s, x) = s\xi^f \left(1 - \frac{1}{2}p\xi^{f-2}\right). \quad (336)$$

Определяя среднечисловую P_N и средневесовую P_W степени полимеризации молекул и коэффициент полидисперсности K_P через моменты функции распределения

$$\lambda^{(k)} = \sum_n n^k f(n) \quad (337)$$

как

$$P_N = \frac{\lambda^{(1)}}{\lambda^{(0)}}, \quad P_W = \frac{\lambda^{(2)}}{\lambda^{(1)}}, \quad K_P = \frac{P_W}{P_N}, \quad (338)$$

получим выражения

$$P_N = \frac{2}{2 - fp\delta^{f-2}}, \quad P_W = \frac{1 + p\delta^{f-2}}{1 - (f-1)p\delta^{f-2}}, \quad K_P = \frac{P_W}{P_N}, \quad (339)$$

где величина δ является корнем уравнения

$$\delta = 1 - p + p\delta^{f-1}. \quad (340)$$

Одним из решений этого уравнения является $\delta = 1$. Степень конверсии p растет с увеличением времени

$$p = 1 - \frac{\mu}{f} = \frac{f\tau}{1 + f\tau} \quad (341)$$

так, что при приближении к критической точке $p^* = 1/(f-1)$ знаменатель выражения для P_W стремится к нулю, а коэффициент полидисперсности становится бесконечным, что говорит об образовании бесконечной полимерной сетки геля.



6. Материалы для семинаров

Задача 1. Найти вероятность, что для идеальной гауссовой цепи с числом звеньев N и длиной звена l расстояние R между концами цепи будет превышать контурную длину цепи, $R > Nl$. Вычислить эту вероятность для $N = 10$.

Решение

Нормированная функция распределения расстояния между концами цепи равна

$$f(r) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} e^{-3r^2/(2Nl^2)}. \quad (342)$$

Тогда вероятность, что $r > Nl$ есть

$$P(R > Nl) = \int_{Nl}^{\infty} 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} e^{-3r^2/(2Nl^2)} dr. \quad (343)$$

После замены

$$t = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{1/2} r, \quad (344)$$

получим

$$P(R > Nl) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{t_0}^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt, \quad (345)$$

где $t_0 = \sqrt{3N/2}$. Интегрируя один раз по частям, имеем

$$P(R > Nl) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[t_0 e^{-t_0^2} - \int_{t_0}^{\infty} e^{-t^2} dt \right]. \quad (346)$$

Для больших значений N величина $t_0 \gg 1$, тогда интеграл в скобках мал по сравнению с первым членом. Окончательно

$$P(R > Nl) \approx \sqrt{\frac{6N}{\pi}} e^{-3N/2}. \quad (347)$$



Для $N = 10$ величина $P(R > Nl) \approx 10^{-6}$.

Задача 2. Вычислить среднеквадратичное расстояние между концами идеальной цепи в поле гармонического осциллятора $\phi(\mathbf{x}) = (3/2)Tq^2\mathbf{x}^2$ (вид коэффициента выбран из соображений удобства).

Решение

Для функции Грина имеем из (100)–(103)

$$G(\mathbf{x}_0, 0; \mathbf{x}_N, N) = Ce^{-S_c}, \quad (348)$$

где

$$S_c = \frac{3q[(x_N^2 + x_0^2) \cosh(qL) - 2\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{x}_N]}{2l \sinh(qL)}. \quad (349)$$

Тогда

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}(r^2)C \exp(-S_c)}{\int d\mathbf{r}C \exp(-S_c)}, \quad (350)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{x}_N - \mathbf{x}_0$. Вводя координату центра масс

$\mathbf{R} = (\mathbf{x}_N + \mathbf{x}_0)/2$, имеем $\mathbf{x}_N = \mathbf{R} + \mathbf{r}/2$, $\mathbf{x}_0 = \mathbf{R} - \mathbf{r}/2$. Для S_c получаем

$$S_c = r^2 \frac{3q[\cosh(qL) + 1]}{4l \sinh(qL)} + f(R), \quad (351)$$

где $f(R)$ – некоторая функция от R . Обозначая коэффициент перед r^2 через γ , имеем

$$\langle r^2 \rangle = -\frac{d}{d\gamma} \left[\log \left(\int d\mathbf{r} \exp(-\gamma r^2) \right) \right] = \frac{3}{2\gamma} = \frac{2l \sinh(qL)}{q[\cosh(qL) + 1]}. \quad (352)$$

В двух предельных случаях $qL \ll 1$ и $qL \gg 1$ получим

$$\langle r^2 \rangle = \begin{cases} Ll & \text{если } qL \ll 1; \\ 2l/q & \text{если } qL \gg 1. \end{cases} \quad (353)$$

В первом случае действие потенциала не влияет на размер цепи, поскольку характерный масштаб изменения потенциала $1/q$ много больше размера цепи. Во втором случае цепь



можно представить в виде независимых кусков, заключенных в ящик размером $\sim 1/q$, который естественно не зависит от числа звеньев в цепи.

Задача 3. *Одномерная модель персистентной цепочки.* Цепочка состоит из N звеньев единичной длины. Каждое звено может быть направлено либо вдоль оси x , либо против. На изменение ориентации звена требуется энергия E . Найти среднеквадратичное расстояние между концами цепи, сравнить с полученным выше результатом.

Решение

Сопоставим i -му звену цепи переменную $\sigma_i = +1$, если звено направлено в положительном направлении оси x , и $\sigma_i = -1$, если звено направлено в отрицательном направлении оси x . Тогда расстояние между концами цепи

$$L = \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (354)$$

а число поворотов

$$R = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} (1 - \sigma_i \sigma_{i+1}). \quad (355)$$

Статистическая сумма для заданного расстояния L между концами цепи равна

$$Z(L) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-ER/T} \Delta \left(L - \sum_1^N \sigma_i \right), \quad (356)$$

где символ Кронекера $\Delta(0) = 1$. Для вычисления среднеквадратичного расстояния между концами цепи удобнее использовать большую статистическую сумму

$$Q(\mu) = \sum_{L=-N}^{L=N} e^{\mu L} Z(L) =$$



$$= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left[\mu \sum_1^N \sigma_i + r \sum_{i=1}^{N-1} (\sigma_i \sigma_{i+1} - 1) \right], \quad (357)$$

где обозначили $r = E/2T$. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи получается по формуле

$$\langle L^2 \rangle = \left[\frac{1}{Q(\mu)} \frac{\partial^2 Q(\mu)}{\partial \mu^2} \right]_{\mu=0}. \quad (358)$$

При вычисления $Q(\mu)$ используем результаты главы 2, 2.3., Для фиксированных значений $a = \sigma_1$ и $b = \sigma_N$. Функцию Грина для перехода от значения $a = \sigma_1$ к значению $b = \sigma_N$, Q_{ab} , можно представить как

$$Q_{ab} = \sum_{\sigma_2=\pm 1} \hat{T}_{\sigma_1, \sigma_2} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \hat{T}_{\sigma_{N-1}, \sigma_N}, \quad (359)$$

где в данной задаче оператором перехода (77) является матрица

$$\hat{T}_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} = \exp \left[\frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + r (\sigma_i \cdot \sigma_{i+1} - 1) \right] = \begin{pmatrix} 1 + \mu & \nu \\ \nu & 1 - \mu \end{pmatrix}, \quad (360)$$

где использовано, что важны малые значения μ , а значит $\exp(\mu) \approx 1 + \mu$, и обозначено $\nu = \exp(-r)$. Собственные значения λ матрицы перехода находятся из

$$\det \begin{pmatrix} 1 + \mu - \lambda & \nu \\ \nu & 1 - \mu - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (361)$$

и равны

$$\lambda_+ = 1 + \sqrt{\nu^2 + \mu^2} \equiv 1 + \varepsilon, \quad \lambda_- = 1 - \sqrt{\nu^2 + \mu^2} \equiv 1 - \varepsilon, \quad (362)$$

где $\varepsilon = \sqrt{\nu^2 + \mu^2}$. Значения компонент собственных векторов находятся из

$$\begin{pmatrix} 1 + \mu - \lambda_{\pm} & \nu \\ \nu & 1 - \mu - \lambda_{\pm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^{\pm} \\ A_2^{\pm} \end{pmatrix} = 0. \quad (363)$$



Отсюда

$$A_1^\pm = \frac{\lambda_\pm - 1 - \mu}{\nu} A_1^\pm. \quad (364)$$

Ортонормированные собственные векторы равны

$$\begin{aligned} \phi_+ &= \begin{pmatrix} A_1^+ \\ A_2^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \begin{pmatrix} \nu/\sqrt{\varepsilon - \mu} \\ \sqrt{\varepsilon - \mu} \end{pmatrix}, \\ \phi_- &= \begin{pmatrix} A_1^- \\ A_2^- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \begin{pmatrix} \nu/\sqrt{\varepsilon + \mu} \\ -\sqrt{\varepsilon + \mu} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (365)$$

Используя приведенное выше представление функции Грина, (81), получаем

$$Q_{\sigma_1, \sigma_N} = \lambda_+^N \phi_+(\sigma_1) \phi_+(\sigma_N) + \lambda_-^N \phi_-(\sigma_1) \phi_-(\sigma_N), \quad (366)$$

откуда

$$\begin{aligned} Q_{+1, +1} &= \frac{(1 + \varepsilon)^N}{2\varepsilon} \frac{\nu^2}{\varepsilon - \mu} + \frac{(1 - \varepsilon)^N}{2\varepsilon} \frac{\nu^2}{\varepsilon + \mu} \\ Q_{+1, -1} &= Q_{-1, +1} = \frac{(1 + \varepsilon)^N}{2\varepsilon} \nu - \frac{(1 - \varepsilon)^N}{2\varepsilon} \nu \\ Q_{-1, -1} &= \frac{(1 + \varepsilon)^N}{2\varepsilon} (\varepsilon - \mu) + \frac{(1 - \varepsilon)^N}{2\varepsilon} (\varepsilon + \mu). \end{aligned} \quad (367)$$

Тогда

$$\begin{aligned} Q(\mu) &= Q_{+1, +1} + Q_{+1, -1} + Q_{-1, +1} + Q_{-1, -1} = \\ &= (1 + \varepsilon)^N \left(1 + \frac{\nu}{\varepsilon} \right) + (1 - \varepsilon)^N \left(1 - \frac{\nu}{\varepsilon} \right). \end{aligned} \quad (368)$$

Замечая, что $Q = Q(\mu^2)$, среднеквадратичное расстояние между концами цепи можно представить в виде

$$\langle L^2 \rangle = 2 \left[\frac{1}{Q(\mu^2)} \frac{\partial Q(\mu^2)}{\partial \mu^2} \right]_{\mu=0}. \quad (369)$$



Вычисляя производные, получим

$$\langle L^2 \rangle = \frac{N}{\nu} - \frac{1}{2\nu^2} \left[1 - \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right)^N \right]. \quad (370)$$

Этот результат соответствует ранее полученной формуле (45).

Задача 4. Идеальная полимерная цепь с числом звеньев N и длиной звена l адсорбирована на плоской стенке с энергией адсорбции одного звена $\varepsilon \gg T$ (T – температура). Оценить размер цепи в перпендикулярном к стенке направлении.

Решение

Обозначим через h характерное расстояние, на которое отходят от стенки участки цепи. Тогда увеличение свободной энергии за счет ограничения есть

$$\Delta F_1 \sim T \frac{Nl^2}{h^2}. \quad (371)$$

Изменение свободной энергии за счет адсорбции есть

$$\Delta F_2 \sim -\varepsilon \frac{Nl}{h}. \quad (372)$$

Минимизируя суммарное изменение свободной энергии, получим

$$\frac{d(\Delta F_1 + \Delta F_2)}{dh} = 0 \rightarrow h \sim \frac{lT}{\varepsilon}. \quad (373)$$

Задача 5. Один конец идеальной полимерной цепи с числом звеньев N и длиной звена l находится на расстоянии z_0 от плоской стенки. Найти вероятность $P(z_0, z; N)$ найти другой конец цепи на расстоянии z , если звенья цепи притягиваются к стенке короткодействующим потенциалом $U(z) = -v\delta(z)$. Найти средний размер цепи в перпендикулярном к стенке направлении.



Решение

Функция $P(z_0, z; n)$ подчиняется уравнению

$$\frac{\partial P(z, n)}{\partial n} - \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 P(z, n)}{\partial z^2} - U(z)P(z, n) = 0. \quad (374)$$

Интегрируя это уравнение от $z_1 = -\varepsilon$ до $z_2 = +\varepsilon$, где $\varepsilon \rightarrow 0$, получим

$$\left. \frac{\partial P(z, n)}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{6v}{l^2} P(z, n) \Big|_{z=0}. \quad (375)$$

В области $z > 0$ решаем уравнение

$$\frac{\partial P(z, n)}{\partial n} = \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 P(z, n)}{\partial z^2}, \quad (376)$$

используя преобразование Лапласа

$$P(z, s) = \int_0^\infty e^{-sn} P(z, n) dn. \quad (377)$$

Изображение производной $\partial P(z, n)/\partial n$ имеет вид

$$P'(z, s) = \int_0^\infty e^{-sn} \frac{\partial P(z, n)}{\partial n} dn = -P(z, n=0) + sP(z, s). \quad (378)$$

Тогда получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для $P(z, s)$:

$$sP(z, s) - \frac{l^2}{6} \frac{d^2 P(z, s)}{dz^2} = \delta(z - z_0). \quad (379)$$

Решением этого уравнения в области $0 < z < z_0$ будет

$$P(z, s) = Ae^{-a(z-z_0)\sqrt{s}} + Be^{a(z-z_0)\sqrt{s}}, \quad 0 < z < z_0, \quad (380)$$

где введено обозначение $a = \sqrt{6}/l$. В области $z > z_0$ решение имеет вид

$$P(z, s) = Ce^{a(z-z_0)\sqrt{s}}, \quad z > z_0, \quad (381)$$



поскольку $P(z, s) \Big|_{z \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. В точке z_0 имеем

$$P(z, s) \Big|_{z=z_0-\varepsilon} = P(z, s) \Big|_{z=z_0+\varepsilon}, \quad (382)$$

тогда как

$$\frac{dP(z, s)}{dz} \Big|_{z=z_0+\varepsilon} - \frac{dP(z, s)}{dz} \Big|_{z=z_0-\varepsilon} = -\frac{6}{l^2}. \quad (383)$$

Отсюда получаем связь коэффициентов

$$A + B = C, \quad C + B - A = \frac{a}{\sqrt{s}}. \quad (384)$$

Еще одно уравнение получим, выполняя преобразование Лапласа граничного условия при $z = 0$,

$$\frac{\partial P(z, s)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\frac{6v}{l^2} P(z, s) \Big|_{z=0}. \quad (385)$$

Тогда

$$-a^2 v \left(A e^{a z_0 \sqrt{s}} + B e^{-a z_0 \sqrt{s}} \right) = a \sqrt{s} \left(-A e^{a z_0 \sqrt{s}} + B e^{-a z_0 \sqrt{s}} \right). \quad (386)$$

Решая систему трех уравнений, получим

$$B = \frac{a}{2\sqrt{s}}, \quad A = B \frac{\sqrt{s} + va}{\sqrt{s} - va} e^{-2a z_0 \sqrt{s}}, \quad C = A + B. \quad (387)$$

В итоге решение в области $0 < z < z_0$ имеет вид

$$P(z, s) = \frac{a}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{s}} e^{-a(z-z_0)\sqrt{s}} + \frac{\sqrt{s} + ra}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - ra)} e^{-a(z+z_0)\sqrt{s}} \right], \quad (388)$$

а в области $z > z_0$ -

$$P(z, s) = \frac{a}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{s}} e^{a(z-z_0)\sqrt{s}} + \frac{\sqrt{s} + ra}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - ra)} e^{-a(z+z_0)\sqrt{s}} \right]. \quad (389)$$



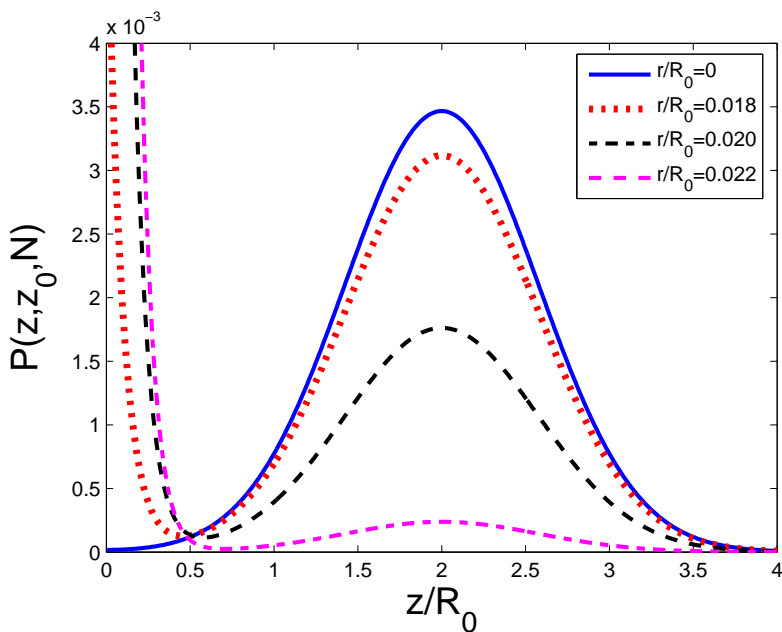


Рис. 37. Вероятность найти конец цепи в точке z для различных значений силы адсорбции

Дробь в последнем слагаемом представим в виде

$$\frac{\sqrt{s} + ra}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - ra)} = \frac{2ra}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - ra)} + \frac{1}{\sqrt{s}}. \quad (390)$$

Тогда для всей области $z \geq 0$ получим

$$P(z, s) = \frac{a}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{s}} e^{-a|z-z_0|\sqrt{s}} + \frac{1}{\sqrt{s}} e^{-a(z+z_0)\sqrt{s}} \right] + \frac{ra^2}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - ra)} e^{-a(z+z_0)\sqrt{s}}. \quad (391)$$

Используя таблицы преобразования Лапласа,

$$\frac{1}{\sqrt{s}} e^{-\alpha\sqrt{s}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-\alpha^2/(4t)}, \quad (392)$$

$$\frac{1}{\sqrt{s}(\sqrt{s} - \beta)} e^{-\alpha\sqrt{s}} \rightarrow e^{-\alpha\beta + \beta^2 t} \operatorname{erfc} \left(-\beta\sqrt{t} + \alpha/(2\sqrt{t}) \right), \quad (393)$$

где

$$\operatorname{erfc}(u) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-x^2} dx, \quad (394)$$

получим

$$P(z, n) = \frac{a}{2\sqrt{\pi n}} \left(e^{-a^2(z-z_0)^2/(4n)} + e^{-a^2(z+z_0)^2/(4n)} \right) + \\ + ra^2 e^{-a^2 r(z+z_0) + a^2 r^2 n} \operatorname{erfc} \left(-ar\sqrt{n} + a(z+z_0)/(2\sqrt{n}) \right). \quad (395)$$

На рис. 37 показана вероятность найти конец цепи в точке z (другой конец цепи фиксирован в точке $z_0 = 2R_0$) для различной силы притяжения звеньев цепи к стенке. На рис. 38 показана вероятность найти конец цепи в области $z < R_0/2$ (другой конец цепи фиксирован в точке $z_0 = 2R_0$) как функция силы притяжения звеньев цепи к стенке. Наблюдается резкий переход к адсорбции цепи на стенке при превышении параметра силы адсорбции значения $r/R_0 = 0.017$.

Задача 6. Используя метод Флори учета взаимодействия между звеньями цепи, оценить размер полимерной цепи, заключенной в

- 1) цилиндрическую пору диаметра D , ($l \ll D \ll lN^{3/5}$, l – размер звена, $lN^{3/5}$ – размер цепи в свободном состоянии),
- 2) щель, расстояние между стенками D .

Решение

- 1) Представим объем, занимаемый цепью, как плотно упакованный набор шаров (“блобов”) радиуса D . Внутри блоба



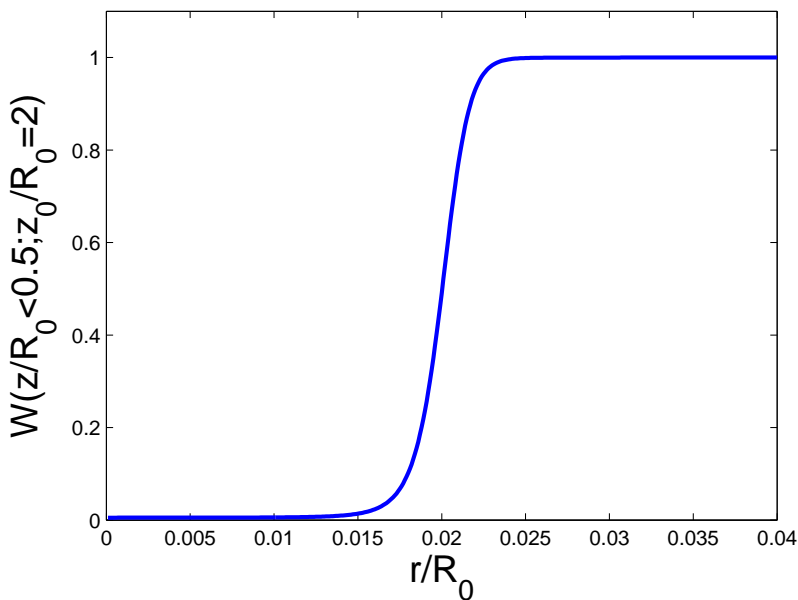


Рис. 38. Вероятность найти конец цепи в области $z < R_0/2$ как функция силы адсорбции

цепь не чувствует ограничений, а число звеньев в блоке n найдем минимизацией изменения свободной энергии. Изменение энтропии есть

$$\Delta S = -\frac{D^2}{nl^2}, \quad (396)$$

где l – размер звена. Вклад в свободную энергию от взаимодействия звеньев есть

$$\Delta F_{in} = T \frac{n^2 v}{V_b} = T \frac{n^2 l^3}{D^3}, \quad (397)$$

где оценили параметр исключенного объема $v \sim l^3$, а объем,



занимаемый блобом, как $V_p \sim D^3$. Полное изменение свободной энергии блоба есть

$$\Delta F_b = T \frac{D^2}{nl^2} + T \frac{n^2 l^3}{D^3}, \quad (398)$$

минимизируя которое по n

$$\frac{\Delta F}{dn} = -T \frac{D^2}{n^2 l^2} + T \frac{2na^3}{D^3} = 0, \quad (399)$$

получим

$$n = \left(\frac{D}{l} \right)^{5/3}. \quad (400)$$

Тогда

$$L = \frac{N}{n} D = Na \left(\frac{a}{D} \right)^{2/3} \ll Na. \quad (401)$$

2) В данном случае цепь также можно представить составленной из эффективных звеньев, блобов, с числом $g = N/n$ и размером D . Полное изменение свободной энергии цепи блобов в двумерном случае есть

$$\Delta F = T \frac{L^2}{gD^2} + T \frac{g^2 D^3}{DL^2}, \quad (402)$$

минимизируя которое по L :

$$\frac{\Delta F}{dL} = T \frac{2L}{gD^2} - T \frac{2g^2 D^2}{L^3} = 0, \quad (403)$$

получим

$$L = Dg^{3/4} = aN^{3/4} \left(\frac{a}{D} \right)^{1/4} \ll Na. \quad (404)$$



Задача 7.

Найти радиус гирации кольцевой цепи.

Решение

Вероятность, что расстояние между звеньями цепи i и j будет равно $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ дается, ввиду независимости частей цепи, произведением вероятностей для двух кусков кольцевой цепи с числом звеньев $(j - i)$ и $(N - j + i)$:

$$P_N^{ring}(\mathbf{r}_{ij}) = P_{j-i}(\mathbf{r}_{ij})P_{N-j+i}(\mathbf{r}_{ij}) = A \exp \left[-\frac{3(\mathbf{r}_{ij})^2}{2l^2 M} \right], \quad (405)$$

где A – константа, а

$$\frac{1}{M} \equiv \frac{1}{j-i} + \frac{1}{N-j+i} = \frac{N}{(N-j+i)(j-i)}. \quad (406)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}_{ij})^2 \rangle &= \frac{(N-j+i)(j-i)l^2}{N}, \\ \langle s^2 \rangle_{ring} &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^n dx \left[\frac{l^2}{N} (N-x)x \right] = \\ &= \frac{l^2}{N^3} \int_0^N dn \left[\frac{Nn^2}{2} - \frac{n^3}{3} \right] = \frac{Nl^2}{12}, \end{aligned} \quad (407)$$

что в два раза меньше радиуса гирации разомкнутой цепи.

Задача 8. Найти структурный фактор для когерентного рассеяния излучения

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \rangle, \quad (408)$$

где \mathbf{k} – изменение волнового вектора излучения при рассеянии, \mathbf{r}_m – пространственная координата m -го звена идеальной персистентной (стержнеподобной) полимерной цепью с числом звеньев N , длиной звена l .



Решение

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \rangle = \frac{\rho^2}{N} \left\langle \int_0^L dx \int_0^L dy e^{ik|x-y|\cos\theta} \right\rangle, \quad (409)$$

где $L = Nl$ – длина полимера, $\rho = N/L$ – линейная плотность звеньев, θ – угол между волновым вектором и осью стержнеподобного полимера, по которому проводится усреднение. Получаем

$$S(\mathbf{k}) = \frac{N}{k^2 L^2} \int_0^{kL} du \int_0^{kL} dv \frac{\sin|u-v|}{|u-v|}. \quad (410)$$

Для $kL \ll 1$

$$S(\mathbf{k}) \approx N \left(1 - \frac{k^2 L^2}{36} \right), \quad kL \ll 1, \quad (411)$$

для $kL \gg 1$ основной вклад дает область интегрирования $|u-v| \leq 1$, так что

$$\int_0^{kL} dv \frac{\sin|u-v|}{|u-v|} \approx \int_{-\infty}^{\infty} d(u-v) \frac{\sin(u-v)}{(u-v)} = \pi, \quad (412)$$

и значит

$$S(\mathbf{k}) \approx \frac{\pi N}{kL}, \quad kL \gg 1. \quad (413)$$

Задача 9. Найти структурный фактор для когерентного рассеяния излучения

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \rangle, \quad (414)$$



где \mathbf{k} – изменение волнового вектора излучения при рассеянии, \mathbf{r}_m – пространственная координата m -го звена для однородного распределения N не связанных звеньев в шаре радиуса $N^{1/2}l$, l – длина звена.

Решение

Плотность равномерного распределения не связанных звеньев равна

$$\rho = \frac{N}{4\pi R^3/3}. \quad (415)$$

Усредняя по углу между волновым вектором \mathbf{k} и координатой звена \mathbf{r} , получаем

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta e^{ikr \cos \theta} = 2 \frac{\sin(kr)}{kr}. \quad (416)$$

Интегрируя по координате, имеем

$$\begin{aligned} \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n] \rangle &= \frac{4\pi N}{\rho} \int_0^R r \sin(kr) dr = \\ &= \frac{3N}{R^3 k^3} (\sin(kR) - kR \cos(kR)). \end{aligned} \quad (417)$$

Окончательно

$$S(\mathbf{k}) = \frac{9N}{R^6 k^6} (\sin(kR) - kR \cos(kR))^2. \quad (418)$$

Задача 10. Найти структурный фактор для когерентного рассеяния излучения двумя сферами малого радиуса

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \rangle, \quad (419)$$

где \mathbf{k} – изменение волнового вектора излучения при рассеянии, $\mathbf{r}_{1,2}$ – пространственные координаты сфер, соединенных



идеальной гауссовой полимерной цепью с числом звеньев N , длиной звена l .

Решение

По определению

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \rangle = 1 + \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \rangle. \quad (420)$$

Для усреднения используем плотность вероятности расстояния между концами идеальной цепи

$$P(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2}{2Nl^2} \right]. \quad (421)$$

Выполняя интегрирование, получаем

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= 1 + \int d\Delta\mathbf{r} \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3(\Delta\mathbf{r})^2}{2Nl^2} + i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r} \right] = \\ &= 1 + \exp(-Nl^2 k^2/6). \end{aligned} \quad (422)$$

Задача 11. Найти структурный фактор для когерентного рассеяния излучения двумя сферами малого радиуса

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \rangle, \quad (423)$$

где \mathbf{k} – изменение волнового вектора излучения при рассеянии, $\mathbf{r}_{1,2}$ – пространственные координаты сфер, соединенных персистентной (стержнеподобной) полимерной цепью с числом звеньев N , длиной звена l .

Решение

Аналогично предыдущей задаче

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \rangle = 1 + \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d \cos \theta e^{ikL \cos \theta} =$$



$$= 1 + \frac{\sin(kL)}{kL}. \quad (424)$$

Задача 12. Используя уравнение Ланжевена, определить среднеквадратичное смещение звена полимерной цепи за малое время.

Решение

Используем приведенное в лекциях решение уравнения Ланжевена

$$\mathbf{x}(t, i) = \mathbf{y}_0(t) + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{y}_p(t) \cos \frac{\pi p i}{N}, \quad (425)$$

где коррелятор функций $\mathbf{y}_p(t)$ равен

$$\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(0) \rangle = \frac{6T\tau_p \delta_{pq}}{N\xi} e^{-t/\tau_p}, \quad (426)$$

где

$$\tau_p = \frac{N^2 a^2 \xi}{3T \pi^2 p^2}. \quad (427)$$

Среднеквадратичное смещение звена цепи i равно

$$\langle (\mathbf{x}(t, i) - \mathbf{x}(0, i))^2 \rangle = \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle + 4 \sum_{p=1}^{\infty} \langle (\mathbf{y}_p(t) - \mathbf{y}_p(0))^2 \rangle. \quad (428)$$

Подставляя значения корреляторов, получим

$$\langle (\mathbf{x}(t, i) - \mathbf{x}(0, i))^2 \rangle = \frac{6T}{N\xi} + \frac{4Na^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2 \frac{\pi p i}{N} \left(1 - e^{-p^2 t / \tau_1}\right). \quad (429)$$

Если $t \ll \tau_1$, то основной вклад будут давать большие значения p . Тогда можно сумму заменить интегралом, а $\cos^2 \frac{\pi p i}{N} \rightarrow 1/2$. Получим

$$\langle (\mathbf{x}(t, i) - \mathbf{x}(0, i))^2 \rangle \approx \frac{4Na^2}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{dp}{2p^2} \left(1 - e^{-p^2 t / \tau_1}\right) = \sqrt{\frac{12}{\pi}} \frac{Ta^2}{\xi} t. \quad (430)$$



Интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{x^2} (1 - e^{-x^2}) \quad (431)$$

берется по частям

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{x^2} (1 - e^{-x^2}) = -\frac{1}{x} (1 - e^{-x^2}) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} 2xe^{-x^2} = \sqrt{\pi}. \quad (432)$$

Таким образом среднеквадратичное смещение звеньев цепи для малых времен изменяется как \sqrt{t} .

Задача 13. Оценить минимальное значение силы F , необходимой для вытягивания полимерной цепи с числом звеньев N и длиной звена l из потенциальной ямы глубиной $-U_0$.

Решение

Статистическая сумма для цепи, у которой один конец фиксирован в потенциальной яме концом, а на другой действует сила F , имеет вид

$$Z = \int G(0, R) e^{FR/T} dR. \quad (433)$$

В приближении доминирования основного состояния получим

$$Z = \int \psi_0(0) \psi_0(R) e^{-E_0/T} e^{FR/T} dR, \quad (434)$$

где функция ψ_0 удовлетворяет полученному в лекциях уравнению

$$\left[-\frac{l^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{U(R)}{T} \right] \psi_0(R) = E_0 \psi_0(R). \quad (435)$$

Минимальное собственное значение примерно равно $-U_0$, а вне потенциальной ямы

$$\psi_0(R) \sim e^{-kR}, \quad (436)$$



где

$$k = \sqrt{\frac{6U_0}{l^2 T}}. \quad (437)$$

Подставляя выражение для ψ_0 в статистическую сумму, получим, что она будет конечной лишь при условии

$$\sqrt{\frac{6U_0}{l^2 T}} > \frac{F}{T}. \quad (438)$$

Таким образом критическое значение силы равно

$$F_c = \sqrt{\frac{6U_0 T}{l^2}}. \quad (439)$$

Задача 14. Оценить время перехода полимерной цепи с числом звеньев N и длиной звена l из сферической полости размера R_1 в сферическую полость размера $R_2 (> R_1)$. Коэффициент диффузии для одного звена цепи равен D_0 .

Решение

Время перехода определяется по формуле из лекций

$$T_{esc} = \frac{1}{D} \int_1^N e^{F_t(n)/T} dn \int_1^n e^{-F_t(n')/T} dn', \quad (440)$$

где вклад в свободную энергию F_t дают куски полимерной цепи в одной полости радиуса R_1 и числом звеньев $N - n$:

$$F_1(n) \approx T \frac{\pi^2 l^2 (N - n)}{6R_1^2}, \quad (441)$$

и другой полости радиуса R_2 и числом звеньев n :

$$F_2(n) \approx T \frac{\pi^2 l^2 n}{6R_2^2}. \quad (442)$$

Напомним, что этот вклад получается из изменения энтропии цепи и качественно может быть оценен следующим образом. Можно разбить цепь внутри мембраны на части с числом звеньев g , определяемым из условия $R^2 \sim gl^2$. Эти части



цепи можно рассматривать как свободные. Однако они все должны находиться в ограниченном объеме, т. е. потери энтропии на каждый такой кусок цепи составляет величины $\sim \ln 2$, всего их $(N-n)/g$. Таким образом, энтропия цепи, заключенной в мембрану радиуса R , уменьшается на величину $\sim (N-n)l^2/R^2$. В итоге полную свободную энергию всей цепи можно представить в виде

$$F_t(n) \approx -T \frac{\pi^2 l^2 n}{6} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) + T \frac{\pi^2 l^2 N}{6 R_1^2}. \quad (443)$$

Тогда время перехода из сферической полости радиуса R_1 в сферическую полость радиуса R_2 равно

$$T_{esc} \approx \frac{6N^2 l^2}{\pi^2 D_0 l^2} \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (444)$$

В нашем приближении видно, что при $R_2 \rightarrow R_1$ время перехода стремится к бесконечности.

Задача 15. Найти решения кинетического уравнения поликонденсации для пяти первых функций распределения по размерам полимеров. Сравнить с выражениями, полученными из производящей функции моментов.

Решение

Перепишем приведенное в лекции кинетическое уравнение в виде:

$$\frac{df_n}{d\tau} = \sum_{n'} \sum_{n''} f_{n'} f_{n''} \delta_{n, n' + n''} - 2f_n \sum_{n'} f_{n'}, \quad (445)$$

для приведенной функции распределения $f_n = C(n)/N_0$ (N_0 — полное число мономеров) и приведенного времени $\tau = K N_0 t / 2$. Отсюда получаем уравнение для $\theta(\tau) = \sum_n f_n$:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\theta^2, \quad (446)$$



решением которого, с учетом начального условия $\theta(0) = 1$ (сначала были только мономеры), есть

$$\theta(\tau) = \frac{1}{\tau + 1}. \quad (447)$$

Уравнения для функций распределения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{d\tau} &= -2f_1\theta(\tau), \\ \frac{df_2}{d\tau} &= f_1^2 - 2f_2\theta(\tau), \\ \frac{df_3}{d\tau} &= 2f_1f_2 - 2f_3\theta(\tau), \\ \frac{df_4}{d\tau} &= 2f_1f_3 + f_2^2 - 2f_4\theta(\tau), \\ \frac{df_5}{d\tau} &= 2f_1f_4 + 2f_2f_3 - 2f_5\theta(\tau). \end{aligned} \quad (448)$$

Решение первого уравнения есть

$$f_1(\tau) = \frac{1}{(\tau + 1)^2}. \quad (449)$$

Тогда во втором уравнении для f_2 первый член ведет себя как $1/(1 + \tau)^4$, следовательно ищем решение в виде

$$f_2(\tau) = \frac{h_2(\tau)}{(\tau + 1)^3}, \quad (450)$$

получая уравнение на функцию $h_2(\tau)$

$$\frac{df_2}{d\tau} = \frac{dh_2/d\tau}{(\tau + 1)^3} - \frac{3h_2}{(\tau + 1)^4} = \frac{1}{(\tau + 1)^4} - \frac{2h_2}{(\tau + 1)^4}, \quad (451)$$

решением которого будет $h_2 = \tau$ (учли начальное условие $f_2(0) = 0$). Продолжая в том же духе, получим

$$f_k = \frac{\tau^{k-1}}{(\tau + 1)^{k+1}}, \quad (452)$$



что согласуется с результатом, получаемым из производящей функции.

Задача 16. Найти среднеквадратичные флуктуации степени полимеризации для линейного полимера

Решение

Моменты функции распределения $f(n, t)$ удобно находить с помощью приведенной в лекции производящей функции

$$g(s, t) = \sum_{n=1}^{\infty} s^n f(n, t) = \frac{s\theta^2}{1 - s(1 - \theta)}, \quad (453)$$

где $\theta = 1/(1 + \tau)$, $\tau = KN_0 t/2$ – безразмерное время. Средняя степень полимеризации равна

$$\bar{n} = \left. \frac{dg/ds}{g} \right|_{s=1} = \frac{1}{\theta}. \quad (454)$$

Второй момент находим из

$$\left. \frac{d^2 g/ds^2}{g} \right|_{s=1} = \bar{n}^2 - \bar{n}. \quad (455)$$

Вычисляем вторую производную производящей функции

$$\left. \frac{d^2 g}{ds^2} \right|_{s=1} = \left[\frac{2(1 - \theta)\theta^2}{(1 - s(1 - \theta))^3} \right]_{s=1} = \frac{2(1 - \theta)}{\theta}. \quad (456)$$

Тогда относительные флуктуации степени полимеризации равны

$$\frac{\bar{n}^2 - \bar{n}}{\bar{n}^2} = 1 - \theta. \quad (457)$$

Для достаточно больших времен $\theta \rightarrow 0$ и относительные флуктуации степени полимеризации становятся сильными.

Задача 17. Найти степень полимеризации для линейных полимеров при учете возможности разрыва цепей.



Решение

Учтем теперь возможность разрыва полимерной цепи за счет взаимодействия с окружением. В правой части кинетического уравнения (311)

$$\frac{dC(n)}{dt} = K \left[\frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{n''=1}^{\infty} C(n') C(n'') \delta(n, n' + n'') - C(n) \sum_{n'=1}^{\infty} C(n') \right] \quad (458)$$

появится дополнительный вклад

$$K_d \left[2 \sum_{n'=n+1}^{\infty} C(n') - (n-1)C(n) \right]. \quad (459)$$

Первый член соответствует появлению полимеров с длиной n при распаде любого полимера с числом звеньев $n' \geq n+1$, причем двумя способами, а второй – исчезновению при разрыве любой из $n-1$ внутренней связи. Тогда уравнение для производящей функции принимает вид

$$\frac{dg(s, t)}{d\tau} = (g^2 - 2\theta g) + \Delta \left[\frac{2(s\theta - g)}{1-s} + g - s \frac{dg}{ds} \right], \quad (460)$$

где обозначено $\Delta = 2K_d/(KN_0)$ с начальными условиями $g(s, t=0) = s, \theta(t=0) = 1$. Уравнение для θ имеет вид

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\theta^2 + \Delta(1 - \theta). \quad (461)$$

При $t \rightarrow \infty$ величина θ стремится к конечному пределу

$$\theta_0 = -\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + \Delta}. \quad (462)$$

Решение уравнения для g будет таким же

$$g(s, t) = \frac{s\theta^2}{1 - s(1 - \theta)}. \quad (463)$$



Эти результаты означают, что при учете возможности разрыва цепей устанавливается стационарное распределение по размерам цепей, описываемое функцией

$$g(s, t) = \frac{s\theta_0^2}{1 - s(1 - \theta_0)}. \quad (464)$$

Степень полимеризации в равновесии будет

$$n_0 = \frac{1}{\theta_0}. \quad (465)$$

7. Приложение 1. Полимерная цепь в случайном окружении

Поведение полимерных цепей в случайных средах контролирует большое число явлений, таких как диффузия в пористых средах, транспорт через мембраны, вязкоупругость полимерных растворов и т. д. Поэтому рассматриваемая задача представляет интерес как предельно упрощенная модель реальных процессов.

Рассмотрим поведения идеальной цепи, взаимодействующей со случайно распределенными фиксированными примесями (так называемый замороженный беспорядок). В объеме V имеется N препятствий и идеальная цепь с контурной длиной L . Нас будет интересовать среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Выберем один конец в начале координат, тогда функция Грина будет иметь вид

$$\int_{\mathbf{x}(0)=0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{R}} D\mathbf{x}(t) \exp \left\{ - \int_0^L \frac{3}{2l} \left(\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \right)^2 - \sum_{i=1}^N \int_0^L dt W[\mathbf{x}(t) - \mathbf{r}_i] \right\}, \quad (466)$$

где $\mathbf{x}(t)$ – вектор положения точки цепи с контурной длиной t от начала цепи ($0 \leq t \leq L$), l – длина звена цепи, \mathbf{r}_i – поло-



жение i -й примеси, $W[\mathbf{x}(t) - \mathbf{r}_i]$ – соответствующим образом нормированный потенциал взаимодействия цепи с примесью.

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи для какой-то конкретной реализации расположения примесей получается интегрированием по всем возможным конфигурациям (“траекториям”) цепи

$$\bar{R}^2(\mathbf{r}_i) = \frac{\int_{\mathbf{x}(0)=0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{R}} Dx(t) [\mathbf{x}(L) - \mathbf{x}(0)]^2 \exp(-S)}{\int_{\mathbf{x}(0)=0}^{\mathbf{x}(L)=\mathbf{R}} Dx(t) \exp(-S)}, \quad (467)$$

где S – показатель \exp в (466).

Теперь эту величину надо усреднить по случайному расположению примесей. Мы можем разбить длинную цепь на большое число M участков. Для каждого куска (все еще большого) будет свое расположение (реализация) примесей. Ввиду независимости векторов между концами разных кусков цепи, $\langle \mathbf{R}_k \mathbf{R}_l \rangle = 0$ и $\langle R^2 \rangle = \sum_{k=1}^M R_k^2$, здесь $\langle \dots \rangle$ – среднее по реализациям расположения примесей, а (\dots) – среднее по конфигурациям цепи для данной реализации расположения примесей.

Введем плотность примесей $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ и сделаем естественное предположение, что распределение плотности подчиняется гауссовой статистике

$$\begin{aligned} P[\rho] &= A \exp \left\{ -\frac{1}{2\rho_0} \int d^3\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0]^2 \right\} = \\ &= B \exp \left\{ -\frac{1}{2\rho_0} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^2 \right\}, \end{aligned} \quad (468)$$

где средняя плотность $\rho_0 = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) / V = N/V$ фиксирована.



Тогда

$$\langle R^2 \rangle \equiv \frac{\int D\rho(\mathbf{r}) \bar{R}^2 [\rho] P [\rho]}{\int D\rho(\mathbf{r}) P [\rho]}. \quad (469)$$

Отметим, что надо усреднять по распределению примесей всю дробь в (467), а не отдельно числитель и знаменатель, а это значительно усложняет вычисления.

Поэтому для проведения подобного рода усреднений используют так называемый репличный трюк: вместо того чтобы усреднять по реализациям примесей свободную энергию $F = -T \ln Z$, усредняют сначала Z^n для целых значений n , а затем используют формальный предельный переход

$$\ln Z = (dZ^n / dn)_{n \rightarrow 0}. \quad (470)$$

Для целых значений n мы можем рассмотреть n одинаковых систем, “реплик”, и записать

$$Z^n = \prod_{\alpha=1}^n \int D\mathbf{x}_{\alpha} \exp \left\{ - \sum_{\alpha=1}^n S_{\alpha} \right\}, \quad (471)$$

где

$$S_{\alpha} = \int_0^L \frac{3}{2l} \left(\frac{d\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha})}{dt_{\alpha}} \right)^2 + \sum_{i=1}^N \int_0^L dt_{\alpha} W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i]. \quad (472)$$

Сначала проводим усреднение Z^n по гауссовому распределению примесей, от которого зависят лишь члены, содержащие потенциал W :

$$\exp \left\{ - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \int_0^L dt_{\alpha} W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i] \right\}.$$

Так как

$$\sum_{i=1}^N W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i] = \int d^3 \mathbf{r} W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}] \rho(\mathbf{r}),$$



то

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left\{ - \sum_{\alpha} \sum_i \int_0^L dt_{\alpha} W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i] \right\} \right\rangle = \\ & = \left\{ \int D[\rho] \exp \left\{ - \int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\rho} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^2 \right\} \right\} \times \\ & \quad \times \left\{ \int D[\rho] \exp \left\{ - \frac{1}{2\rho} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^2 \right\} \right\}^{-1}, \quad (473) \end{aligned}$$

где

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} W [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}]. \quad (474)$$

При вычислении средних в (473) удобно перейти к фурье-компонентам, рассматривая ящик с объемом V и периодическими граничными условиями:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{l}\mathbf{r}).$$

Тогда

$$\int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} f_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{l}} \int d^3\mathbf{r} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{l})\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}},$$

поскольку

$$\int d^3\mathbf{r} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{l})\mathbf{r}) = V \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{l}}.$$

Аналогично

$$\frac{1}{2\rho_0} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^2 = \frac{1}{2\rho_0} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}.$$

Теперь в выражении

$$\int d^3\mathbf{r} [f(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r})^2] = \sum_{\mathbf{k}} \left[\rho_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2\rho_0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \quad (475)$$



произведем замену переменных $\rho_{\mathbf{k}} = \rho'_{\mathbf{k}} - \rho_0 f_{-\mathbf{k}}$, и оно примет вид

$$\frac{1}{2\rho_0} \sum_{\mathbf{k}} \rho'_{\mathbf{k}} \rho'_{-\mathbf{k}} - \frac{\rho_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}}.$$

Подставляя это выражение в (473), с учетом

$$D[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} = \prod_{\mathbf{k}} d\rho'_{\mathbf{k}}$$

имеем

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left\{ - \sum_{\alpha} \sum_i \int_0^L dt_{\alpha} W[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i] \right\} \right\rangle = \\ &= \frac{\int \prod_{\mathbf{k}} d\rho'_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{1}{2\rho_0} \sum_{\mathbf{k}} \rho'_{\mathbf{k}} \rho'_{-\mathbf{k}} \right] \exp \left[\frac{\rho_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}} \right]}{\int \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{1}{2\rho_0} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right]} = \\ &= \exp \left\{ \frac{\rho_0}{2} \int d^3 \mathbf{r} f^2(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (476)$$

Подставляя выражение для f , получим

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left\{ - \sum_{\alpha} \sum_i \int_0^L dt_{\alpha} W[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}_i] \right\} \right\rangle = \\ &= \exp \left\{ \frac{\rho_0}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} \int_0^L dt_{\beta} U[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})] \right\}, \end{aligned} \quad (477)$$

где

$$U[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})] = \int d^3 \mathbf{r} W[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{r}] W[\mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta}) - \mathbf{r}]. \quad (478)$$

Учитывая короткодействующий характер взаимодействия звеньев цепи с примесями, мы можем аппроксимировать функцию U дельта-функцией и переписать среднее от экспоненты в виде

$$\exp \left\{ u \sum_{\alpha, \beta} \int_0^L dt_{\alpha} \int_0^L dt_{\beta} \delta [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})] \right\}, \quad (479)$$

где u – константа, пропорциональная ρ_0 . Чтобы получить свободную энергию n реплик, после проведенного усреднения по распределению замороженных примесей нам нужно еще проинтегрировать по всем конфигурациям n цепей:

$$\begin{aligned} \exp(-F(n)/T) = \int \prod_{\alpha=1}^n D\mathbf{x}_{\alpha} \exp \left[- \int_0^L dt_{\alpha} \frac{3}{2l} \left(\frac{d\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha})}{dt_{\alpha}} \right)^2 + \right. \\ \left. + u \sum_{\alpha, \beta} \int_0^L dt_{\alpha} \int_0^L dt_{\beta} \delta [\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})] \right]. \end{aligned} \quad (480)$$

Этот интеграл по траекториям все еще сложен для вычисления, поэтому мы используем приближение, основанное на вариационном принципе.

Заметим, что влияние замороженных примесей на конфигурацию цепи после проведения усреднения по распределению примесей свелось к взаимодействию между звеньями, принадлежащими как одной реплике, так и разным. Знак эффективного потенциала взаимодействия в (478) не зависит от знака потенциала взаимодействия звеньев исходной цепи и примесей W и соответствует притяжению. Это означает, что размер цепи в поле случайно расположенных замороженных примесей будет меньше по сравнению с размером свободной цепи и мы сможем использовать вариационную процедуру с пробной функцией распределения, задаваемой потенциалом гармонического осциллятора. Такая функция распре-

ления, с одной стороны, также приводит, как мы уже видели, к уменьшению размера цепи, и, с другой стороны, достаточно проста, чтобы провести вычисления до конца. Параметры потенциала гармонического осциллятора следует подбирать так, чтобы минимизировать свободную энергию.

Используя минимальность свободной энергии в равновесии, мы можем записать

$$\exp(-F(n)/T) \geq \exp(-\tilde{F}(n)/T), \quad (481)$$

где \tilde{F} получается усреднением по конфигурациям цепи по некоторому пробному распределению, в качестве которого мы выбрали

$$H_0 = \frac{3}{2l} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} \left(\frac{d\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha})}{dt_{\alpha}} \right)^2 + \frac{3q^2}{2l} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} (\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}))^2. \quad (482)$$

Тогда

$$\exp(-F(n)/T) = \int \prod_{\alpha=1}^n D\mathbf{x}_{\alpha} \exp(-H_0 + X + Q), \quad (483)$$

где мы обозначили

$$Q = \frac{3q^2}{2l} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} (\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}))^2, \quad (484)$$

$$X = u \sum_{\alpha, \beta} \int_0^L dt_{\alpha} \int_0^L dt_{\beta} \delta[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})]. \quad (485)$$

Воспользуемся теперь хорошо известным неравенством, отражающим свойство выпуклости экспоненциальной функции,

$$\langle \exp(-y) \rangle_0 \geq \exp(-\langle y \rangle_0),$$



где $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение по некоторому произвольному распределению. Используя это неравенство для усреднения с весом $\exp(-H_0)$ с H_0 из (482), получим

$$\begin{aligned} \exp(-F(n)/T) &\geq \exp(-\tilde{F}(n)/T) = \\ &= \exp(\langle X \rangle_0 + \langle Q \rangle_0) \int \prod_{\alpha} D\mathbf{x}_{\alpha} \exp(-H_0). \end{aligned} \quad (486)$$

Минимизируя $\tilde{F}(n)$ по свободному подгоночному параметру q , мы найдем наилучшую аппроксимацию истинной свободной энергии. Тогда, используя значение параметра q_0 , минимизирующего $\tilde{F}(n)$, мы можем приближенно определить среднеквадратичное расстояние между концами цепи по формуле (353).

Мы уже нашли функцию Грина для гармонического осциллятора в приближении доминирования основного состояния, (109). Для упрощения вычислений мы выберем начало координат в точке расположения одного конца цепи, тогда из (110) получим

$$\int \prod_{\alpha=1}^n D\mathbf{x}_{\alpha} \exp(-H_0/T) = \exp(-3Lq/2). \quad (487)$$

В том же приближении вычислим $\langle Q \rangle_0$ и $\langle X \rangle_0$:

$$\langle Q \rangle_0 = \frac{3q^2}{2l} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^L dt_{\alpha} \langle x_{\alpha}^2(t_{\alpha}) \rangle_0 = \frac{3q^2}{2l} nL \frac{l}{2q} = \frac{3nLq}{4}, \quad (488)$$

$$\langle X \rangle_0 = u \sum_{\alpha, \beta} \int_0^L dt_{\alpha} \int_0^L dt_{\beta} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \langle \exp \{ i\mathbf{k}[\mathbf{x}_{\alpha}(t_{\alpha}) - \mathbf{x}_{\beta}(t_{\beta})] \} \rangle_0, \quad (489)$$

где мы использовали интегральное представление δ -функции. Мы уже видели, что при усреднении по гауссовому распре-



делению имеет место равенство $\langle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{y}) \rangle_0 = \exp(-\frac{k^2}{6} \langle \mathbf{y}^2 \rangle_0)$, следовательно

$$\langle \exp(i\mathbf{k}[\mathbf{x}_\alpha(t_\alpha) - \mathbf{x}_\beta(t_\beta)]) \rangle_0 = \exp\left(-\frac{k^2}{6} \langle [\mathbf{x}_\alpha(t_\alpha) - \mathbf{x}_\beta(t_\beta)]^2 \rangle_0\right). \quad (490)$$

Используя результаты задачи, (353), для $\alpha \neq \beta$ получим

$$\langle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}_\alpha(t_\alpha) - \mathbf{x}_\beta(t_\beta))] \rangle_0 = \exp\left(-\frac{k^2 l}{3q}\right). \quad (491)$$

Для $\alpha = \beta$

$$\langle \exp i\mathbf{k}[\mathbf{x}_\alpha(t_\alpha) - \mathbf{x}_\beta(t_\beta)] \rangle_0 = \exp\left\{-\frac{lk^2}{6q} [1 - \exp(-q|t - t'|)]\right\}, \quad (492)$$

где $t_\alpha = t$, $t_\beta = t'$. Разбивая сумму по α, β на две части, $\alpha = \beta$ и $\alpha \neq \beta$, получим

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_0 = & u \int_0^L dt \int_0^L dt' \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[n \exp\left\{-\frac{lk^2}{6q} [1 - \exp(-q|t - t'|)]\right\} + \right. \\ & \left. + (n^2 - n) \exp\left(-\frac{k^2 l}{3q}\right) \right]. \end{aligned} \quad (493)$$

Тогда подгоночный параметр q находится из условия:

$$\begin{aligned} \frac{-d\tilde{F}(n)/T}{dq} = & \frac{d}{dq} \left[\lim_{n \rightarrow 0} \frac{d\tilde{Z}^n}{dn} \right] = \frac{d}{dq} \left(\frac{3Lq}{4} - \right. \\ & \left. - uL \int_0^L ds \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} [e^{-k^2 l/3q} - e^{-lk^2/6q} (1 - e^{-q|t-t'|})] \right) = 0. \end{aligned} \quad (494)$$

Получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} = u \int_0^L ds \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{2\pi^3} \left(\frac{k^2 l}{3q} \right) & \left(-e^{-k^2 l/3q} + \right. \\ & \left. + e^{-\frac{lk^2}{6q}(1-e^{-q|t-t'|})} [(1-e^{-qs}) - qse^{-qs}] \right) = ul^{3/2} q_0^{-1/2} I, \end{aligned} \quad (495)$$

где для получения последнего равенства мы сделали интеграл безразмерным и перешли к пределу $qL \gg 1$, а интеграл I – константа порядка единицы. Окончательно

$$\langle R^2 \rangle \propto \frac{l}{q_0} \propto \frac{l^2}{u^2}. \quad (496)$$

Мы получили замечательный результат, показывающий, что идеальная цепь в окружении случайно распределенных неподвижных примесей принимает сколлапсированную конфигурацию и среднеквадратичное расстояние между концами цепи не зависит от ее длины, а определяется мерой беспорядка распределения примесей и уменьшается с ростом беспорядка (напомним, что u пропорционально мере беспорядка ρ_0). Естественно, что по мере уменьшения размера цепи приближение идеальности, т. е. пренебрежение эффектами взаимодействия между звеньями цепи, становится необоснованным.

8. Приложение 2. Формализм метода ренорм-группы

В данном разделе мы рассматриваем метод ренормализационной группы более формально, что позволяет получить результаты в более высоких порядках по ε .

Для описания крупномасштабного поведения полимерной цепи удобно использовать непрерывную модель, в которой



функция Грина записывается как

$$G(\mathbf{R}, N_0) = \int_{\mathbf{x}(0)=\mathbf{0}}^{\mathbf{x}(N_0)=\mathbf{R}} D\mathbf{x}(s) e^{-\frac{d}{2l} \int_0^{N_0} \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 ds - \frac{w_0}{2} \int_0^{N_0} ds_1 \int_0^{N_0} ds_2 \delta[\mathbf{x}(s_1) - \mathbf{x}(s_2)]}. \quad (497)$$

Удобно переписать показатель экспоненты, включив множитель d/l в \mathbf{x} , в виде

$$\frac{1}{2} \int_0^{N_0} \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 ds + \frac{v_0}{2} \int_0^{N_0} ds_1 \int_0^{N_0} ds_2 \delta[\mathbf{x}(s_1) - \mathbf{x}(s_2)]. \quad (498)$$

Если обозначить размерность контурной длины цепи $[s] = C$, то из безразмерности показателя экспоненты имеем следующие размерности основных величин:

$$[N_0] = C, \quad [\mathbf{x}] = C^{1/2}, \quad [v_0] = C^{-2} \cdot C^{d/2} = C^{-\varepsilon/2}, \quad (499)$$

где $\varepsilon \equiv 4 - d$.

Непрерывная модель корректно описывает полимерную цепь на масштабах длины L таких, что $L/l_0 \gg 1$. Наблюдаемая экспериментально длина полимера N может отличаться от параметра N_0 в модели (498), но, если мы увеличиваем, допустим, вдвое длину N_0 , мы должны также вдвое увеличить и длину реальной полимерной цепи N , что можно записать как

$$N = Z_2 N_0, \quad (500)$$

где Z_2 — множитель, зависящий от параметра исключенного объема и безразмерной комбинации l_0/L .

Параметр исключенного объема v_0 в модели (498) описывает бинарные столкновения между сегментами цепи. Реальная цепь также увеличивает свой размер по сравнению с идеальной за счет кооперативных эффектов исключенного объема на масштабах порядка L , что можно описать уже макроскопическим параметром исключенного объема v . Удобно,

используя (499), ввести безразмерные параметры

$$u_0 = v_0 L^{\varepsilon/2}, \quad u = v L^{\varepsilon/2}. \quad (501)$$

Тогда связь между “макро-” и “микро-” параметрами описывается соотношением

$$u = u(u_0, l_0/L). \quad (502)$$

Функция Грина в микроскопической модели $G_b(\mathbf{R}, N_0, v_0, l_0)$ содержит такие детали, как минимальный масштаб контурной длины l_0 , точное значение которого не должно влиять на макроскопическое описание на масштабах $\geq L$ с помощью макроскопической функции Грина $G(\mathbf{R}, N, v, L)$. Однако при соответствующей нормировке обе величины G_b и G должны давать одинаковые распределения вероятности, и поэтому должны быть пропорциональны друг другу

$$Z(u, l_0/L)G(\mathbf{R}, N, v, L) = G_b(\mathbf{R}, N_0, v_0, l_0). \quad (503)$$

Это соотношение ведет к важным следствиям. Поскольку G_b не зависит от макроскопического масштаба длины L , мы имеем тривиальное соотношение

$$L \frac{\partial}{\partial L} G_b(\mathbf{R}, N_0, v_0, l_0) = 0. \quad (504)$$

Однако, используя в этом уравнении (502) и (503), мы получаем уравнение ренорм-группы (РГ):

$$\left(L \frac{\partial}{\partial L} + L \frac{\partial u}{\partial L} \frac{\partial}{\partial u} + L \frac{\partial \ln Z}{\partial L} - L \frac{\partial \ln Z_2}{\partial L} t \frac{\partial}{\partial t} \right) G(\mathbf{R}, t, u, L) = 0, \quad (505)$$

где $t \equiv N^{-1} = Z_2^{-1} N_0^{-1}$ и для удобства использована логарифмическая производная по L .

Переход от микроскопического к макроскопическому описанию полимерной цепи можно представить наглядно как



процедуру, называемую огрублением Каданова, когда некоторое число соседних звеньев цепи объединяются в новую субединицу со своим размером и параметром исключенного объема, т. е. исключаются мелкие детали микроскопической модели.

Как мы увидим ниже, оказывается, что при последовательном применении процедуры огрубления приведенный безразмерный параметр исключенного объема (или константа взаимодействия звеньев цепи) перестает меняться, т. е. достигает так называемой неподвижной точки u_* :

$$\left[L \frac{\partial u}{\partial L} \right]_{u=u^*} = 0. \quad (506)$$

Тогда, вводя обозначения

$$A = \left[L \frac{\partial \ln Z}{\partial L} \right]_{u=u^*}, \quad B = \left[L \frac{\partial \ln Z_2}{\partial L} \right]_{u=u^*}, \quad (507)$$

получаем уравнение

$$\left(L \frac{\partial}{\partial L} + A - B t \frac{\partial}{\partial t} \right) G(\mathbf{R}, t, u^*, L) = 0, \quad (508)$$

общее решение которого есть

$$G(\mathbf{R}, t, u^*, L) = L^{-A} F(\mathbf{R}, L t^{1/B}), \quad (509)$$

где F – подлежащая определению функция.

Размерность G такая же, как для гауссовой функции

$$G_0 = \left(\frac{1}{2\pi N} \right)^{d/2} \exp[-\mathbf{x}^2/2N],$$

т. е. $[G_0] = C^{-d/2}$. Следовательно, если мы уменьшаем контурную длину в s раз, т. е. $t \rightarrow ts$, то

$$G(t, \mathbf{R}, u, L) = s^{-d/2} G(st, s^{-1/2} \mathbf{R}, u, s^{-1} L). \quad (510)$$



Тогда, комбинируя с решением РГ уравнения для $u \rightarrow u^*$, имеем

$$G(t, \mathbf{R}, u^*, L) = s^{-d/2} (s^{-1} L)^{-A} F[s^{-1/2} \mathbf{R}, s^{-1} L(st)^{1/B}]. \quad (511)$$

Выберем произвольную величину s так, чтобы выполнялось равенство

$$s^{-1} L(st)^{1/B} = 1. \quad (512)$$

Тогда

$$G(N, \mathbf{R}, u^*, L) = L^{\frac{Bd/2-A}{1-B}} N^{\frac{A-d/2}{1-B}} F\left[\frac{\mathbf{R}}{N^{1/2(1-B)} L^{B/2(1-B)}}\right], \quad (513)$$

где мы перешли обратно к переменной $N = 1/t$.

Теперь выразим константы A и B через показатель ν , описывающий зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ от контурной длины цепи N , $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N^{2\nu}$, и γ , характеризующий зависимость полного числа конфигураций Z_N цепи, помещенной на решетку, от ее контурной длины N , $Z_N \propto N^{\gamma-1} \mu^N$. Отметим, что для гауссовой цепи $\gamma = 1$, а $\mu = z_0$ – координационному числу (число ближайших соседей) решетки. Поэтому отличие γ от 1 связано как раз с присутствием взаимодействия между звеньями цепи. Поскольку, используя определение $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ и (513),

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} \mathbf{R}^2 G(t, \mathbf{R}, u^*, L)}{\int d\mathbf{R} G(t, \mathbf{R}, u^*, L)} \propto N^{1/(1-B)} \propto N^{2\nu}, \quad (514)$$

то

$$B = \frac{2\nu - 1}{2\nu} \equiv \left[L \frac{\partial \ln Z_2}{\partial L} \right]_{u=u^*}, \quad (515)$$

а

$$Z_N \propto N^{\gamma-1} \mu^N \propto \int d\mathbf{R} G(t, \mathbf{R}, u^*, L) \propto N^{d\nu-2\nu(d/2-A)} \propto N^{\gamma-1} \quad (516)$$



то

$$A = \frac{\gamma - 1}{2\nu} = \left[L \frac{\partial \ln Z}{\partial L} \right]_{u=u^*}. \quad (517)$$

Таким образом, мы получили так называемый скейлинговый закон

$$G(N, \mathbf{R}, u^*) = N^{\gamma - \nu d - 1} F(\mathbf{R}/N^\nu). \quad (518)$$

Теперь приступаем к вычислению констант A и B , т. е. показателей γ и ν . Для этого нам нужно найти функции Z, Z_2, u , что можно сделать по теории возмущений. Как мы видели, параметром разложения в теории возмущений является величина $uN^{\varepsilon/2}$, поэтому, чтобы этот параметр был мал при больших значениях N , имеет смысл работать в пространстве с нецелой размерностью вблизи $d = 4(\varepsilon = 0)$, разложить полученные результаты по малому параметру ε и продолжить к $d = 3$, т. е. положить $\varepsilon = 1$. В этом случае можно надеяться на качественно правильные результаты для показателей γ и ν . Оказывается, что этот способ дает и количественно правильные результаты.

При переходе к непрерывной модели цепи у нас появляются расходимости, связанные с взаимодействием элементов цепи, контурное расстояние τ между которыми стремится к нулю. Очевидно, что эти расходимости являются искусственными. Поскольку нам нужно получить конечное выражение для функции Грина $G(N, \mathbf{R}, u, L)$, величины Z, Z_2, u определяются так, чтобы поглотить все возникающие расходимости в теории возмущений в каждом порядке по u .

Определим в первом порядке по u

$$Z = 1 + \hat{A} + \mathcal{O}(u^2), \quad Z_2 = 1 + \hat{B} + \mathcal{O}(u^2). \quad (519)$$

Разложим $G_b(N_0, \mathbf{R}, v_0)$ (где в непрерывном пределе $l_0 = 0$)



в ряд по v_0 до первого порядка

$$G_b(N_0, \mathbf{R}, v_0) = G_0(N_0, \mathbf{R}) - v_0 \int_0^{N_0} d\tau \int_0^\tau d\tau' \int d\mathbf{r} G_0(N_0 - \tau, \mathbf{R} - \mathbf{r}) G_0(\tau - \tau', 0) G_0(\tau', \mathbf{r}) + \mathcal{O}(v_0^2), \quad (520)$$

где гауссова функция

$$G_0(N_0, \mathbf{R}) = (2\pi N_0)^{-d/2} \exp(-\mathbf{R}^2/2N_0). \quad (521)$$

После интегрирования по \mathbf{r} второй член приобретает вид

$$-v_0 \int_0^{N_0} d\tau \int_0^\tau d\tau' G_0(N_0 - (\tau - \tau'), \mathbf{R}) G_0(\tau - \tau', 0). \quad (522)$$

Полагая $x \equiv \tau - \tau'$, имеем

$$G_b(N_0, \mathbf{R}, v_0) = G_0(N_0, \mathbf{R}) - u_0 L^{-\varepsilon/2} I, \quad (523)$$

где $u_0 = v_0 L^{\varepsilon/2}$ и

$$I = \int_0^{N_0} dx (N_0 - x) G_0(\mathbf{R}, N_0 - x) G_0(x, 0). \quad (524)$$

Вводя обозначения $y \equiv x/(N_0 - x)$, $\alpha \equiv \mathbf{R}^2/2N_0$, получаем

$$I = (2\pi)^{-d} N_0^{2-d} e^{-\alpha} G(\alpha), \quad (525)$$

где

$$G(\alpha) = \int_0^\infty dy (1+y)^{-\varepsilon} y^{\varepsilon/2-2} e^{-\alpha y}. \quad (526)$$

Для $d = 3$ ($\varepsilon = 1$) интеграл расходится на нижнем пределе, что связано, как уже отмечалось, с переходом к непрерывной модели цепи. Один из способов устранения этой расходимости заключается во взятии этого интеграла один раз по



частям для $d < 2$ (в этом случае проинтегрированная часть зануляется) и аналитическом продолжении оставшегося интеграла на $d > 2$. Итак,

$$G(\alpha) = \frac{2}{2-\varepsilon} \left[(1+y)^{1-\varepsilon} y^{\varepsilon/2-1} e^{-\alpha y} \right]_0^\infty + (1-\varepsilon)J(\varepsilon, \alpha) - \alpha K(\varepsilon, \alpha), \quad (527)$$

где

$$J(\varepsilon, \alpha) = \int_0^\infty (1+y)^{-\varepsilon} y^{\varepsilon/2-1} e^{-\alpha y} dy,$$

$$K(\varepsilon, \alpha) = \int_0^\infty (1+y)^{1-\varepsilon} y^{\varepsilon/2-1} e^{-\alpha y} dy.$$

Разложение $G(\alpha)$ по ε имеет вид:

$$G(\alpha) = \frac{2}{\varepsilon}(1-\alpha) + \mathcal{O}(\varepsilon^0) + \mathcal{O}(\varepsilon^1).$$

Выделим в выражении для I гауссову функцию

$$G_0(N_0, \mathbf{R}) = (1/2\pi N_0)^{d/2} \exp(-\mathbf{R}^2/2N_0),$$

тогда

$$I = \left(\frac{1}{2\pi N_0} \right)^{d/2} \frac{N_0^{2-d/2}}{(2\pi)^{d/2}} e^{-\mathbf{R}^2/2N_0} G(\alpha) = G_0(N_0, \mathbf{R}) \frac{N_0^{\varepsilon/2}}{(2\pi)^{2-\varepsilon/2}} G(\alpha).$$

Аналогично выразим $G_0(N_0, \mathbf{R})$ через $G_0(N, \mathbf{R})$:

$$\begin{aligned} G_0(N_0, \mathbf{R}) &= (1/2\pi N_0)^{d/2} \exp(-\mathbf{R}^2/2N_0) = \\ &= \left[\frac{1 + \hat{B}u}{2\pi N} \right]^{d/2} e^{-\mathbf{R}^2(1+\hat{B}u)/2N} \approx \\ &\approx G_0(N, \mathbf{R}) \left[1 - \hat{B}u \left(\frac{\varepsilon - 4}{2} + \tilde{\alpha} \right) \right], \end{aligned} \quad (528)$$



где $\tilde{\alpha} \equiv \mathbf{R}^2/2N$.

Итак, имеем

$$G(N, \mathbf{R}) = (1 - \hat{A}u)G_0(N, \mathbf{R}) \times \\ \times \left[1 - \hat{B}u \left(\frac{\varepsilon - 4}{2} + \tilde{\alpha} \right) - uL^{-\varepsilon/2} \frac{N^{\varepsilon/2}}{(2\pi)^{2-\varepsilon/2}} G(\tilde{\alpha}) \right], \quad (529)$$

где в последнем члене в квадратных скобках мы сделали замену в первом порядке по u : $u_0 \rightarrow u$, $N_0 \rightarrow N$, $\tilde{\alpha} \rightarrow \alpha$. Поскольку функция $G(\alpha)$ имеет сингулярность при $\varepsilon \rightarrow 0$, мы должны определить величины A, B таким образом, чтобы получить конечное значение $G(N, \mathbf{R})$ в рассматриваемом первом порядке по u , т. е. из условия

$$\hat{A} - 2\hat{B} + \tilde{\alpha}\hat{B} + \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{\varepsilon} (1 - \tilde{\alpha}) = 0 \quad (530)$$

для произвольных значений $\tilde{\alpha}$. Тогда получаем

$$\hat{A} = \hat{B} = \frac{1}{2\pi^2\varepsilon}. \quad (531)$$

Теперь необходимо найти соотношения между параметрами u и u_0 . Это удобнее сделать в непрерывной модели цепи, вводя для устранения возникающих расходимостей минимальное контурное расстояние Λ и вычисля изменение константы взаимодействия v_0 при объединении соседних звеньев в “субзвено” масштаба Λs с последующим изменением масштаба “субзвена” до первоначального. Диаграммы, которые дают вклад в изменение v приведены на рис. 39.

Тогда для новой константы взаимодействия мы получаем следующее выражение

$$v = v_0 - 4v_0^2 \int_{\Lambda}^{s\Lambda} dt_1 \int_{\Lambda}^{s\Lambda} dt_2 \int G_0(\rho, t_1) G_0(\rho, t_2) d^d \rho, \quad (532)$$

где

$$G_0(\rho, t) = \left(\frac{1}{2\pi t} \right)^{d/2} e^{-\rho^2/2t}, \quad |t_1 - t_2| \geq \Lambda.$$

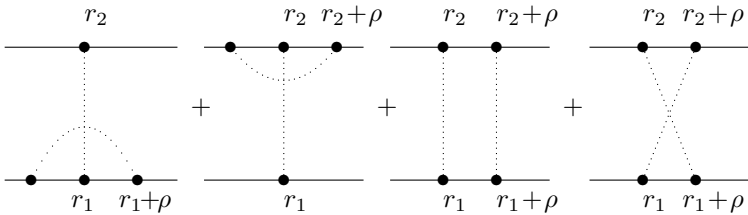


Рис. 39. Диаграммное представление ряда теории возмущений для параметра взаимодействия v . Сплошные линии соответствуют разным участкам одной цепи, между которыми есть взаимодействие, изображаемое пунктирной линией. В каждом из участков цепи учитываются взаимодействия между звеньями, отстоящими друг от друга в интервале контурного расстояния $(\Lambda, s\Lambda)$, где s – некоторое произвольно выбранное число. Этим контурным расстояниям соответствуют показанные на диаграммах пространственные положения звеньев $\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2} + \rho$

Используя свойство гауссовых функций Грина

$$\begin{aligned} \int G_0(\rho, t_1) G_0(\rho, t_2) d^d \rho &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^d \left(\frac{1}{t_1 t_2} \right)^{d/2} \left(\frac{2\pi t_1 t_2}{t_1 + t_2} \right)^{d/2} = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{d/2} \left(\frac{1}{t_1 + t_2} \right)^{d/2}, \end{aligned} \quad (533)$$

получим

$$\begin{aligned} v &= v_0 - \frac{4v_0^2}{(2\pi)^2} \int_{\Lambda}^{s\Lambda} dt_1 \int_{\Lambda}^{s\Lambda} \frac{dt_2}{(t_1 + t_2)^2} \approx \\ &\approx v_0 - \frac{v_0^2}{\pi^2} \int_{\Lambda}^{s\Lambda} dt_1 \frac{1}{t_1 + \Lambda} = \\ &= v_0 - \frac{v_0^2}{\pi^2} \ln \frac{\Lambda s + \Lambda}{2\Lambda} \approx v_0 - \frac{v_0^2}{\pi^2} \ln s, \end{aligned} \quad (534)$$

где мы выбрали $s \gg 1$.

Теперь, чтобы восстановить исходный вид члена, описывающего взаимодействие, необходимо уменьшить контурную



длину цепи в s раз, чтобы получить старое значение минимального расстояния Λ . При этом преобразовании масштаба, как мы уже видели, параметр взаимодействия v_0 преобразуется как $v_0 \rightarrow v_0 s^{\varepsilon/2}$. Тогда

$$v' = v_0 s^{\varepsilon/2} \left(1 - \frac{v_0 s^{\varepsilon/2}}{\pi^2} \ln s \right) = v_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{2} \ln s - \frac{v_0}{\pi^2} \ln s \right). \quad (535)$$

При многократном повторении этого преобразования мы получим неподвижную точку

$$v_0^* = \frac{\pi^2 \varepsilon}{2}.$$

Теперь найдем значения ν и γ из уравнений

$$\begin{aligned} \frac{2\nu - 1}{2\nu} = B &= \left[L \frac{\partial \ln Z_2}{\partial L} \right]_{u=u^*} = \\ &= \left[L \frac{\partial \ln(1 + \hat{B}u)}{\partial L} \right]_{u=u^*} \approx \hat{B} \left[L \frac{\partial u}{\partial L} \right]_{u=u^*} \approx \hat{B} \frac{\varepsilon}{2} u_0^*, \end{aligned}$$

поскольку $u_0 = v_0 L^{\varepsilon/2}$. Тогда, используя полученные выше выражения для \hat{B} и v_0^* , имеем

$$1 - \frac{1}{2\nu} = \frac{1}{2\pi^2 \varepsilon} \frac{\varepsilon \varepsilon \pi^2}{2} L^{\varepsilon} \approx \frac{\varepsilon}{8},$$

откуда

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{16}.$$

Аналогично

$$\frac{\gamma - 1}{2\nu} = \left[L \frac{\partial \ln Z}{\partial L} \right]_{u=u^*} \approx \hat{A} \left[L \frac{\partial u}{\partial L} \right]_{u=u^*} \approx \frac{\varepsilon}{8},$$

и тогда

$$\gamma = 1 + \nu \frac{\varepsilon}{4} = 1 + \frac{\varepsilon}{8}.$$



9. Приложение 3. Рассеяние излучения реальной цепью

Найдем структурный фактор с учетом взаимодействия между звеньями цепи с помощью метода ренорм-группы. С этой целью мы перейдем к непрерывной модели полимерной цепи, в которой структурный фактор записывается в виде

$$S(\mathbf{k}, N_0, v_0, l_0) = \frac{1}{N} \int_0^{N_0} dt \int_0^{N_0} dt' \langle \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t'))] \rangle, \quad (536)$$

и найдем для него уравнение ренорм-группы. Снова проводя процедуру огрубления Каданова, когда некоторое число соседних звеньев цепи объединяются в новую субединицу со своим размером и параметром исключенного объема. В итоге мы получаем связь микро- и макроописания полимерной цепи:

$$N = Z_2 N_0, \quad (537)$$

$$S(\mathbf{k}, N, u, l) = Z_s^{-1} S_B(\mathbf{k}, N_0, u_0, l_0). \quad (538)$$

Последнее соотношение имеет место ввиду того, что S и S_B пропорциональны измеренному сечению рассеяния излучения (света, нейтронов и т. д.), изменяя длину волны которого мы можем переходить от детального изучения конфигурации цепи на масштабах порядка l_0 к огрубленной картине на больших масштабах l .

Используя как раньше независимость S_B от масштаба l , получаем РГ-уравнение

$$\left(l \frac{\partial}{\partial l} + l \frac{\partial u}{\partial l} \frac{\partial}{\partial u} + l \frac{\partial \ln Z_s}{\partial l} + l \frac{\partial \ln Z_2}{\partial l} N \frac{\partial}{\partial N} \right) S(\mathbf{k}, N, u, l) = 0. \quad (539)$$

Неподвижная точка преобразования огрубленного описания цепи, в которой $\partial u / \partial l \rightarrow 0$, была найдена равной



$u \rightarrow u_* = \pi^2 \varepsilon / 2$. Тогда РГ-уравнение упрощается

$$\left(l \frac{\partial}{\partial l} + C + BN \frac{\partial}{\partial N} \right) S(\mathbf{k}, N, u, l) = 0, \quad (540)$$

где

$$C \equiv \left(l \frac{\partial \ln Z_s}{\partial l} \right)_{u=u_*}, \quad B \equiv \left(l \frac{\partial \ln Z_2}{\partial l} \right)_{u=u_*}. \quad (541)$$

Решение уравнения (540) имеет вид

$$S(\mathbf{k}, N, l) = l^{-C} F(\mathbf{k}, l N^{-1/B}). \quad (542)$$

После преобразования изменения масштаба

$$l \rightarrow l/s, \quad N \rightarrow N/s, \quad \mathbf{k} \rightarrow s^{1/2} \mathbf{k}, \quad (543)$$

с учетом размерности структурного фактора $[S_B] = [N_0]$, имеем

$$S(\mathbf{k}, N, l) = s^{1+C} F(\mathbf{k} s^{1/2}, l s^{-1} N^{-1/B} s^{1/B}). \quad (544)$$

Фиксируя произвольный параметр s условием

$$l N^{-1/B} s_0^{1/B-1} = 1 \rightarrow s_0 = (l^{-1} N^{1/B})^{B/(1-B)},$$

получим, включая зависимость от параметра l в функцию F ,

$$S(\mathbf{k}, N) = N^{(1+C)/(1-B)} F(\mathbf{k} N^{1/2(1-B)}). \quad (545)$$

Осталось определить константу C , поскольку B мы нашли в предыдущем разделе. Для этого вычислим структурный фактор $S(\mathbf{k}, N)$ в первом порядке по взаимодействию v .

Для малых значений k структурный фактор равен

$$S(k, N)/S(k=0, N) = 1 - k^2 \langle R^2 \rangle / d,$$



где радиус гирации $\langle R^2 \rangle$ реальной полимерной цепи

$$\langle R^2 \rangle = \frac{Nd}{6} \left(\frac{2\pi N}{L} \right)^{\varepsilon/8} \left(1 - \frac{13\varepsilon}{96} \right).$$

Видно, что для малых углов рассеяния учет взаимодействия сводится в основном к замене в факторе рассеяния величины $R_0^2 \sim N$ на значение $R^2 \sim N^{2\nu} \approx N^{1+\varepsilon/8}$ – полученный ранее результат.

10. Приложение 4. Аналогия полимер – магнетик

Существует нетривиальная связь между поведением полимерой цепи и магнетиками вблизи критической точки. Так же, как крупномасштабные свойства полимерных цепей не зависят от деталей их химического строения, магнитные свойства вещества вблизи критической точки перехода парамагнетик – ферромагнетик нечувствительны к деталям взаимодействия на коротких расстояниях. Экспериментально измеряемые величины теплоемкости C , намагниченности M , восприимчивости χ и корреляционной длины ξ вблизи критической точки зависят степенным образом от приведенной температуры с универсальными показателями $\alpha, \beta, \gamma, \nu$:

$$C \propto |t|^{-\alpha}, \quad M \propto |t|^\beta, \quad \chi \propto |t|^{-\gamma}, \quad \xi \propto |t|^{-\nu}, \quad (546)$$

где $t = (T - T_c)/T_c$ — приведенная температура.

10.1. Критическое поведение n -векторной модели магнетика

Для описания магнетиков используют различные модельные гамильтонианы. При этом ввиду универсальности макроскопических свойств магнетика вблизи критической точки



в качестве исходного можно взять достаточно простой, лишь качественно описывающий реальное взаимодействие между спинами. Мы рассмотрим так называемую n -векторную модель с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = - \sum_{k,l;\alpha} J_{kl} S_k^\alpha S_l^\alpha, \quad (547)$$

где S_k^α есть n -компонентный ($\alpha = 1, \dots, n$) классический вектор, помещенный на узел k решетки и ограниченный условием

$$\sum_{\alpha} (S_k^\alpha)^2 = n. \quad (548)$$

Для того, чтобы определить свойства системы, описываемой этим гамильтонианом, нам нужно вычислить статсумму

$$Z = \int \exp[-\mathcal{H}/T] \prod_k d\Omega_k, \quad (549)$$

где $\int(\dots)d\Omega_k$ означает интегрирование по всем возможным направлениям вектора \vec{S}_k .

Удобно сначала вычислить характеристическую функцию

$$g = \langle \exp(\vec{t} \cdot \vec{S}) \rangle_0, \quad (550)$$

где $\langle(\dots)\rangle_0 \equiv \int(\dots)d\Omega$. Найдем уравнение, которому удовлетворяет функция g . С одной стороны мы имеем

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{d^2 g}{dt_\alpha^2} = \sum_{\alpha=1}^n \left\langle \frac{d^2}{dt_\alpha^2} \exp(\vec{t} \cdot \vec{S}) \right\rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^n \langle (S^\alpha)^2 \exp(\vec{t} \cdot \vec{S}) \rangle_0 = n g. \quad (551)$$

С другой стороны

$$\frac{dg}{dt_\alpha} = \frac{dg}{dt} \frac{dt}{dt_\alpha} = \frac{dg}{dt} \frac{t_\alpha}{t}; \quad \frac{d^2 g}{dt_\alpha^2} = \frac{1}{t} \frac{dg}{dt} - \frac{t_\alpha^2}{t^3} \frac{dg}{dt} + \frac{t_\alpha^2}{t^2} \frac{d^2 g}{dt^2}.$$

Следовательно,

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{d^2 g}{dt_\alpha^2} = \frac{d^2 g}{dt^2} + \frac{n-1}{dt} \frac{dg}{dt}.$$

Итак, мы получили уравнение для характеристической функции

$$\frac{d^2 g}{dt^2} + \frac{n-1}{t} \frac{dg}{dt} = ng, \quad (552)$$

решение которого в пределе $n \rightarrow 0$, на первый взгляд абсурдном с физической точки зрения, и начальными условиями $g(0) = 1$, $(dg/dt)(t=0) = 0$ имеет вид

$$g = 1 + t^2/2. \quad (553)$$

Теперь легко вычислить любые средние величины, например

$$\langle S^\alpha \rangle_0 = \left. \frac{dg}{dt_\alpha} \right|_{t=0} = 0, \quad \langle S^\alpha S^\beta \rangle_0 = \left. \frac{d}{dt_\alpha} \frac{d}{dt_\beta} g \right|_{t=0} = \delta_{\alpha\beta}, \quad (554)$$

а все высшие корреляторы обращаются в ноль, поскольку функция g квадратична по t . Поэтому при вычислении статсуммы Z можно разложить экспоненту в ряд, ограничиваясь лишь квадратичными членами

$$Z = \langle \exp[-\mathcal{H}/T] \rangle_0 = \left\langle \prod_{k>l} \left[1 + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} J_{kl} S_k^{\alpha} S_l^{\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T} \sum_{\alpha} J_{kl} S_k^{\alpha} S_l^{\alpha} \right)^2 \right] \right\rangle_0. \quad (555)$$

Если рассмотреть взаимодействие J_{kl} только между ближайшими соседями, то это разложение можно интерпретировать как сумму по всем замкнутым самонепересекающимся траекториям. Действительно, чтобы среднее $\langle(\dots)\rangle_0$ было отлично



от нуля, в каждом узле должно быть произведение двух спиновых переменных, а самонепересекаемость траектории обеспечивается равенством $\langle S^4 \rangle_0$ ввиду квадратичности характеристической функции g по t . Таким образом, рассмотрев нефизический предел $n \rightarrow 0$ для n -векторной модели магнетика, мы получили другой способ описания полимерной цепи, которую (для случая сильного короткодействующего отталкивания между звеньями) естественно представить как самонепересекающееся случайное блуждание.

В пределе $n \rightarrow 0$ для статсуммы получается тривиальный результат $Z = 1$. В самом деле, каждая замкнутая траектория длиной N дает вклад $n(J/T)^N$, где множитель n возникает из-за суммирования по всем возможным компонентам спиновых переменных. Однако, если рассмотреть корреляционную функцию

$$\langle S_k^\alpha S_l^\beta \rangle_0 = \frac{\langle S_k^\alpha S_l^\beta \exp [-\mathcal{H}/T] \rangle_0}{\langle \exp [-\mathcal{H}/T] \rangle_0}, \quad (556)$$

то получим совсем нетривиальное соотношение

$$\langle S_k^\alpha S_l^\beta \rangle_0 = \sum_N \mathcal{N}_N(k, l) \left(\frac{J}{T} \right)^N, \quad (557)$$

где $\mathcal{N}_N(k, l)$ – число самонепересекающихся траекторий длины N , связывающих узлы решетки k и l . Отметим, что теперь нет суммирования по всем компонентам спина и множитель n не появляется.

Воспользуемся хорошо известной связью парной корреляционной функции и магнитной восприимчивостью

$$\chi = \frac{1}{T^2} \sum_l \langle S_k^\alpha S_l^\beta \rangle_0. \quad (558)$$

Подставляя в эту формулу полученное выше выражение для



парной корреляционной функции, имеем

$$\chi = \frac{1}{T^2} \sum_l \sum_N \mathcal{N}_N(k, l) \left(\frac{J}{T} \right)^N. \quad (559)$$

Асимптотическое выражение для полного числа самонепересекающихся траекторий длины N имеет вид

$$\sum_l \mathcal{N}_N(k, l) = (\tilde{z})^N N^{\gamma-1}, \quad (560)$$

где \tilde{z} – эффективное координационное число решетки (меньшее числа ближайших соседей данного узла для самоизбегающих траекторий). Тогда получим

$$\chi = \frac{1}{T^2} \sum_N \left(\frac{J\tilde{z}}{T} \right)^N N^{\gamma-1}. \quad (561)$$

Видно, что при $T \rightarrow T_c \equiv J\tilde{z}$ сумма будет расходиться в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, как и положено для магнитной восприимчивости. Пусть $T = T_c(1+t) \approx T_c \exp(t)$. Тогда

$$\chi = \frac{1}{T^2} \sum_N \exp(-t N) N^{\gamma-1} \approx \int_0^\infty dN \exp(-t N) N^{\gamma-1} \sim t^{-\gamma}. \quad (562)$$

Таким образом, показатель γ , найденный нами для полимерной задачи и определяющий полное число самонепересекающихся траекторий, совпадает с одноименным критическим показателем магнитной восприимчивости в n -векторной модели в пределе $n \rightarrow 0$. Следовательно, мы можем получить все представляющие интерес критические показатели в полимерных задачах просто воспользовавшись хорошо известными результатами для магнитных критических показателей, полагая для них $n = 0$.



Для замкнутости изложения приведем вычисление критических показателей для магнетиков с гамильтонианом Гинзбурга – Ландау

$$H = \int d^d r \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + E \phi^2 + (\phi^2)^2 \right] \quad (563)$$

методом ренорм-группы. Напомним, что идея метода ренорм-группы состоит в использовании инвариантности описания крупномасштабных свойств системы с помощью огрубленных гамильтонианов, получаемых из исходного интегрированием по коротковолновым переменным с последующим изменением масштаба. При этом преобразовании вид гамильтониана сохраняется (в некотором приближении), и лишь нетривиальным образом изменяются его параметры $(E, v) \rightarrow (E', v')$, а критической точке соответствует неподвижная точка этого преобразования.

Разложим поле ϕ_i в ряд Фурье, рассматривая систему в ящике объема V с периодическими граничными условиями

$$\phi_i(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{i,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

где область значений $|\mathbf{k}|$ ограничена интервалом $(0, k_0)$, а затем разобьем поле ϕ на две части, коротковолновую $\tilde{\phi}$, содержащую только фурье-компоненты с $|\mathbf{k}| \in (\lambda k_0, k_0)$, и длинноволновую ϕ' с $|\mathbf{k}| \in (0, \lambda k_0)$, где λ – пока произвольное число, меньшее единицы. Тогда гамильтониан можно представить в виде

$$H = H[\phi'] + H[\phi', \tilde{\phi}] + H[\tilde{\phi}] \quad (564)$$

и проинтегрировать в статсумме по “быстрым” переменным $\tilde{\phi}$, содержащим $|\mathbf{k}| \in (\lambda k_0, k_0)$

$$Z = \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\phi_{i,\mathbf{k}} \exp(-H) =$$



$$= \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\phi'_{i,\mathbf{k}} \exp(-H[\phi']) \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H[\phi', \tilde{\phi}] - H[\tilde{\phi}]). \quad (565)$$

Из гамильтониана $H[\tilde{\phi}] + H[\tilde{\phi}, \phi']$ выделим часть, содержащую градиентный член, которую обозначим через H_0 :

$$H_0 = \int d^d r \frac{1}{2} (\nabla \tilde{\phi})^2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 \tilde{\phi}_{\mathbf{k},i} \tilde{\phi}_{-\mathbf{k},i}. \quad (566)$$

Оставшуюся после выделения H_0 часть гамильтониана обозначим W , и при интегрировании по $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}$ разложим экспоненту до второго порядка по W :

$$\begin{aligned} \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H[\phi', \tilde{\phi}] - H[\tilde{\phi}]) &= \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H_0 - W) \approx \\ \int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H_0) \left(1 - W + \frac{1}{2} W^2\right) &= 1 - \langle W \rangle_0 + \frac{1}{2} \langle W^2 \rangle_0 \approx \\ \approx \exp \left[-\langle W \rangle_0 + \frac{1}{2} (\langle W^2 \rangle_0 - \langle W \rangle_0^2) \right], \end{aligned} \quad (567)$$

где $\langle \dots \rangle_0$ означает интегрирование по $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}$ с весом $\exp(-H_0)$. Таким образом, после интегрирования по коротковолновым флуктуациям поля $\tilde{\phi}$ мы получаем новый гамильтониан, содержащий только длинноволновые компоненты:

$$H'[\phi'] = H[\phi'] + \langle W \rangle_0 + \frac{1}{2} (\langle W^2 \rangle_0 - \langle W \rangle_0^2). \quad (568)$$

Для проведения усреднения с весом $\exp(-H_0)$ воспользуемся известной теоремой Вика, утверждающей, что среднее от произведения четного числа полей $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}$ разбивается на произведение всевозможных парных средних, каждое из которых



имеет вид

$$\langle \tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}_1} \tilde{\phi}_{j,\mathbf{k}_2} \rangle_0 \equiv \frac{\int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H_0) \tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}_1} \tilde{\phi}_{j,\mathbf{k}_2}}{\int \prod_{i,\mathbf{k}} d\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} \exp(-H_0)} = \frac{\delta_{i,j} \delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2}}{\mathbf{k}_1^2}. \quad (569)$$

Среднее от произведения нечетного числа полей $\tilde{\phi}_{\mathbf{k}}$ равно нулю, поскольку для одного из полей не найдется пары. Распишем более подробно член W :

$$\begin{aligned} W &= \int d^d r \left(E \sum_i \tilde{\phi}_i^2 + v \left[\sum_i (\tilde{\phi}_i + \phi'_i)^2 \right]^2 - v \sum_i \phi_i'^2 \sum_j \phi_j'^2 \right) = \\ &= \int d^d r \left(E \sum_i \tilde{\phi}_i^2 + v \sum_{i,j} [2\tilde{\phi}_i^2 \phi_j'^2 + 4\phi_i' \phi_j' \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j + \right. \\ &\quad \left. + 4\phi_i' \tilde{\phi}_i \phi_j'^2 + 4\phi_i' \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j^2 + \tilde{\phi}_i^2 \tilde{\phi}_j^2] \right). \quad (570) \end{aligned}$$

Для наглядности представим слагаемые в диаграммном виде, изображая каждый сомножитель $\tilde{\phi}$ в виде двойной линии, а каждый сомножитель ϕ' в виде одиночной линии. Первому члену в выражении для W соответствует диаграмма 1 на рис. 40, а членам в W , описывающим взаимодействия полей – диаграммы 2–6.

Среднее $\langle W \rangle_0$, которое изображается диаграммами на рис. 41, не дает нетривиального вклада в изменение параметров в новом гамильтониане H' . Первые две диаграммы 1 и 2 дают постоянные множители в Z . В диаграмме 3 появляется элемент, изображаемый замкнутой петлей, вклад от которого в интересующем нас пределе $n \rightarrow 0$ равен нулю, поскольку происходит суммирование по числу компонент поля. Поэтому здесь и далее мы не учитываем такого рода диаграммы. Наконец диаграмма 4 приводит к сдвигу на постоянную величину критической температуры (напомним, что в модели Гинзбурга – Ландау используемый нами параметр

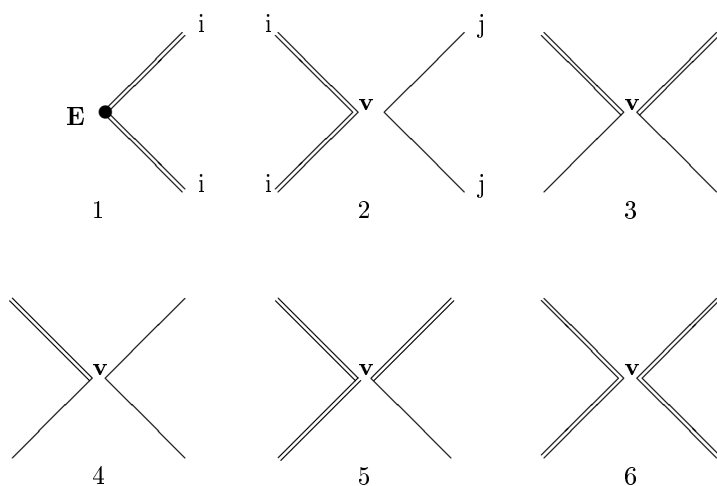


Рис. 40. Диаграммное представление W . Коротковолновому полю соответствует двойная линия, длинноволновому – одиночная, константе E – жирная точка, константе взаимодействия v соответствует область, где сходятся четыре линии. Непрерывно соединенным линиям соответствуют одинаковые индексы полей

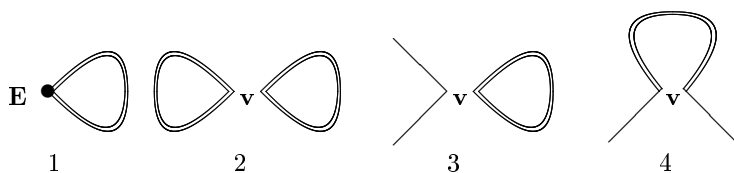


Рис. 41. Диаграммное представление $\langle W \rangle_0$



$E \propto T - T_c$). Этот постоянный сдвиг включим в величину E , так что теперь критической температуре соответствует значение $E_* = 0$.

Найдем теперь вклад в изменение параметров E, v от члена $\frac{1}{2}(\langle W^2 \rangle_0 - \langle W \rangle_0^2)$. Отметим, что вычитание $\langle W \rangle_0^2$ означает, что нужно учитывать вклад только связанных, т. е. не представимых в виде сомножителей, диаграмм. Этот факт во втором порядке по W легко проверяется. Вклад в изменение параметра E могут давать две диаграммы на рис. 42, однако диаграмма 1 содержит замкнутую петлю и вклад от нее равен нулю. Следовательно остается лишь вклад от диаграммы 2 на рис. 42.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \langle 2W_1 W_3 \rangle_0 &= \langle \int d^d r \sum_i E \tilde{\phi}_i^2(r) \int d^d r' v \sum_{j,l} \times \\
 &\quad \times 4 \tilde{\phi}_j(r') \tilde{\phi}_l(r') \phi'_j(r') \phi'_l(r') \rangle_0 = \\
 &= 4Ev \sum_{i,j,l} \int d^d r \int d^d r' \phi'_j(r') \phi'_l(r') 2 \langle \tilde{\phi}_i(r) \tilde{\phi}_j(r') \rangle_0 \langle \tilde{\phi}_i(r) \tilde{\phi}_l(r') \rangle_0 = \\
 &= 8Ev \sum_{i,j,l} \int d^d r \int d^d r' \phi'_j(r') \phi'_l(r') \delta_{i,j} \delta_{i,l} \times \\
 &\quad \times \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \frac{\delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_3}}{\mathbf{k}_1^2} \frac{\delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_4}}{\mathbf{k}_2^2} e^{i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)\mathbf{r}'} \int d^d r e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} = \\
 &= 8Ev \sum_j \int d^d r' \phi'^2_j(r') \left(\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathbf{k}^4} \right). \quad (571)
 \end{aligned}$$

С учетом этой поправки выражение для E' становится равным

$$E' = E \left[1 - 8v \left(\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathbf{k}^4} \right) \right]. \quad (572)$$

Вклад в изменение параметра v дают три диаграммы на



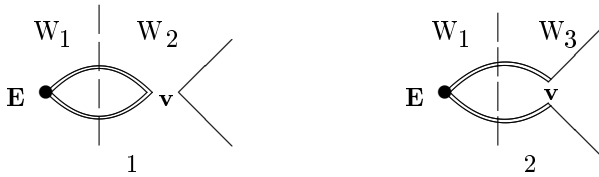


Рис. 42. Диаграммное представление поправок для параметра E , возникающих из $\langle W^2 \rangle_0$. 1 – вклад от спаривания диаграмм 1 и 2 на рис. 40, 2 – вклад от спаривания диаграмм 1 и 3 на рис. 40

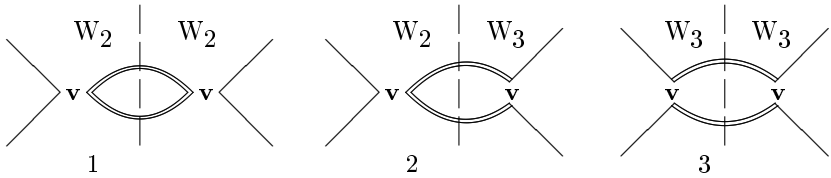


Рис. 43. Диаграммное представление поправок для параметра v , возникающих из $\langle W^2 \rangle_0$

рис. 43. Поскольку диаграмма 1 на рис. 43 содержит петлю, ее вклад в пределе $n \rightarrow 0$ зануляется. Вклад от диаграммы 2 равен

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \langle 2W_2W_3 \rangle_0 &= \langle \int d^d r \sum_{i,j} 2v \phi_i'^2(r) \tilde{\phi}_j^2(r) \times \\
 &\times v \int d^d r' \sum_{l,m} \tilde{\phi}_l(r') \tilde{\phi}_m(r') \phi_l'(r') \phi_m'(r') \rangle_0 = \\
 &= 8v^2 \sum_{i,j,l,m} \int d^d r \int d^d r' \phi_i'^2(r) \phi_l'(r') \phi_m'(r') \times \\
 &2 \langle \tilde{\phi}_j(r) \tilde{\phi}_m(r') \rangle_0 \langle \tilde{\phi}_j(r) \tilde{\phi}_l(r') \rangle_0 =
 \end{aligned}$$

$$= 16v^2 \sum_{i,j} \int d^d r \int d^d r' \phi_i'^2(r) \phi_j'^2(r') \left(\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\mathbf{k}_1^2 \mathbf{k}_2^2} \right), \quad (573)$$

где мы воспользовались тем, что

$$\begin{aligned} & \langle \tilde{\phi}_j(r) \tilde{\phi}_m(r') \rangle_0 \langle \tilde{\phi}_j(r) \tilde{\phi}_l(r') \rangle_0 = \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \langle \tilde{\phi}_{j, \mathbf{k}_1} \tilde{\phi}_{m, \mathbf{k}_3} \rangle_0 \langle \tilde{\phi}_{j, \mathbf{k}_2} \tilde{\phi}_{l, \mathbf{k}_4} \rangle_0 e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)} e^{i\mathbf{r}'(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)} = \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \frac{\delta_{j, l} \delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_3}}{\mathbf{k}_1^2} \frac{\delta_{j, m} \delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_4}}{\mathbf{k}_2^2} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)} e^{i\mathbf{r}'(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)} = \\ &= \left(\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{e^{i\mathbf{k}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\mathbf{k}_1^2} \right) \left(\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{e^{i\mathbf{k}_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\mathbf{k}_2^2} \right). \end{aligned}$$

Аналогично вклад от диаграммы 3 получается равным

$$16v^2 \sum_{i,j} \int d^d r \int d^d r' \phi_i'(r) \phi_i'(r') \phi_j'(r) \phi_j'(r') \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\mathbf{k}_1^2 \mathbf{k}_2^2}. \quad (574)$$

Выражая вклады через фурье-компоненты, мы получим следующее выражение для 2:

$$\begin{aligned} & 16v^2 \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \phi_{i, \mathbf{k}_1}' \phi_{i, \mathbf{k}_2}' \phi_{j, \mathbf{k}_3}' \phi_{j, \mathbf{k}_4}' \times \\ & \times \left(\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \frac{1}{\mathbf{k}'^2 \mathbf{k}''^2} \right) \int d^d r e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{k}'' + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} \int d^d r' e^{i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')\mathbf{r}'} \approx \\ & \approx 16v^2 \sum_{i,j} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \phi_{i, \mathbf{k}_1}' \phi_{i, \mathbf{k}_2}' \phi_{j, \mathbf{k}_3}' \phi_{j, \mathbf{k}_4}' \left(\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\mathbf{k}'^4} \right), \quad (575) \end{aligned}$$

где использовано, что

$$\sum_{\mathbf{k}''} \frac{\delta(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')\delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}'' + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)}{\mathbf{k}''^2} =$$

$$= \frac{\delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)}{(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}')^2} \approx \frac{\delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4)}{(\mathbf{k}')^2},$$

если вспомнить, что $|\mathbf{k}'| \in (\lambda k_0, k_0)$, а $|\mathbf{k}_{3,4}| \in (0, \lambda k_0)$, и выбрать $\lambda \ll 1$, получим $|\mathbf{k}_{3,4}| \ll |\mathbf{k}'|$. Вклад от диаграммы 3 такой же.

Задача. Показать, что спаривание диаграмм 4 и 5 на рис. 40 не дает вклада в изменение параметра v .

Итак, поправка к v равна

$$v' = v(1 - 32vA), \quad (576)$$

где

$$A = \frac{1}{V} \sum_{\lambda k_0 < |\mathbf{k}'| < k_0} \frac{1}{\mathbf{k}'^4} = \int_{\lambda k_0}^{k_0} \frac{d^4 k'}{(2\pi)^4} \frac{1}{\mathbf{k}'^4} = -\frac{1}{8\pi^2} \ln \lambda, \quad (\lambda < 1, !).$$

Нам нужно сделать последний шаг для полного сведения полученного гамильтониана к исходному – необходимо восстановить область интегрирования по импульсным переменным от полученной в результате интегрирования по быстрым компонентам поля ϕ области $(0, \lambda k_0)$ до прежней – $(0, k_0)$. Это достигается заменой $\mathbf{k} \rightarrow \lambda \mathbf{k}'$ в результате чего объем изменяется как $V \rightarrow \lambda^{-d} V'$. Кроме того, следует совершить преобразование поля $\phi_{\mathbf{k}} \rightarrow \zeta \phi'_{\mathbf{k}'}$, с тем, чтобы сохранить коэффициент перед градиентным членом, равным единице, как и было прежде. Имеем

$$\int d^d r \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 = \frac{1}{2} \sum_{|\mathbf{k}| < \lambda k_0} \mathbf{k}^2 \phi_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{2} \lambda^2 \zeta^2 \sum_{|\mathbf{k}'| < k_0} \mathbf{k}'^2 \phi'_{\mathbf{k}'} \phi'_{-\mathbf{k}'},$$



т. е. необходимо взять $\zeta = \lambda^{-1}$. Теперь можно найти, как изменяются при этих преобразованиях волновых векторов и полей наши переменные E и v :

$$E \int d^d r \phi^2 = E \sum_{|\mathbf{k}| < \lambda k_0} \phi_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}} \rightarrow E \zeta^2 \sum_{|\mathbf{k}'| < k_0} \phi'_{\mathbf{k}'} \phi'_{-\mathbf{k}'} = \frac{E}{\lambda^2} \sum_{|\mathbf{k}'| < k_0} \phi'_{\mathbf{k}'} \phi'_{-\mathbf{k}'},$$

$$\begin{aligned} v \int d^d r \phi^4 &= \frac{1}{V} \sum_{i,j} \sum_{|\mathbf{k}_1|, |\mathbf{k}_2|, |\mathbf{k}_3| < \lambda k_0} \phi_{i, \mathbf{k}_1} \phi_{j, \mathbf{k}_2} \phi_{i, \mathbf{k}_3} \phi_{j, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3} \rightarrow \\ &\rightarrow v \lambda^{d-4} \frac{1}{V'} \sum_{i,j} \sum_{|\mathbf{k}'_1|, |\mathbf{k}'_2|, |\mathbf{k}'_3| < k_0} \phi'_{i, \mathbf{k}'_1} \phi'_{j, \mathbf{k}'_2} \phi'_{i, \mathbf{k}'_3} \phi'_{j, -\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}'_3}. \end{aligned}$$

Итак, полное ренорм-групповое преобразование параметров E и v имеет вид

$$E' = \lambda^{-2} E [1 - 8vA], \quad (577)$$

$$v' = v \lambda^{-\varepsilon} [1 - 32vA]. \quad (578)$$

Найдем неподвижную точку этого преобразования параметров гамильтониана вблизи критической размерности $d = 4$, считая малым параметром величину ε . Из последнего уравнения находим

$$\lambda^\varepsilon \approx 1 + \varepsilon \ln \lambda = 1 + \frac{4v_*}{\pi^2} \ln \lambda, \quad (579)$$

откуда $v_* = \varepsilon \pi^2 / 4$. Тогда вблизи критической точки параметр E ведет себя как

$$E' = E \lambda^{-2+\varepsilon/4}.$$

Корреляционная длина ξ изменяется в результате ренорм-группового преобразования как

$$\xi'(E') \propto E'^{-\nu} = E^{-\nu} \lambda^{\nu(2-\varepsilon/4)} = \lambda \xi(E) = \lambda E^{-\nu},$$



откуда

$$\nu \approx \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{16}. \quad (580)$$

Показатель γ восприимчивости χ находится с помощью соотношения

$$\chi \propto \int d^d r \langle \phi(\mathbf{r}) \phi(0) \rangle.$$

Изменение поля в координатном пространстве имеет вид

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rightarrow \frac{\zeta \lambda^{d/2}}{\sqrt{V'}} \sum_{\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} \rightarrow \lambda^{-1+d/2} \phi'(\mathbf{r}'),$$

откуда

$$\chi \propto \int d^d r \langle \phi(\mathbf{r}) \phi(0) \rangle \rightarrow \lambda^{-d} \lambda^{2(-1+d/2)} \int d^d r' \langle \phi'(\mathbf{r}') \phi'(0) \rangle = \lambda^{-2} \chi'.$$

Таким образом,

$$\chi \propto E^{-\gamma} = \lambda^{-2} E'^{-\gamma} = \lambda^{-2} E^{-\gamma} \lambda^{-\gamma(-2+\varepsilon/4)},$$

и, следовательно,

$$\gamma = 1 + \frac{\varepsilon}{8},$$

в полном соответствии с полученными ранее результатами.

10.2. Описание полимера n -векторной моделью

Приведем другой, более формальный, способ доказательства эквивалентности описания полимеров с короткодействующим взаимодействием с помощью гамильтониана

$$H = \frac{1}{2} \int_0^N \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt + \frac{v}{2} \int_0^N dt_1 \int_0^N dt_2 \delta^d[\mathbf{r}(t_1) - \mathbf{r}(t_2)] \quad (581)$$

и магнетика с гамильтонианом Гизбурга – Ландау

$$H = \int d^d r \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + \tau \frac{1}{2} \phi^2 + \frac{g}{4!} (\phi^2)^2 \right], \quad (582)$$



где ϕ — n -компонентное поле, в пределе $n \rightarrow 0$. Эквивалентность описания означает, в частности, совпадение всех критических показателей в этих, на первый взгляд, совершенно разных задачах.

Для начала преобразуем в гамильтониане полимера член, описывающий взаимодействие, с помощью следующего тождества:

$$\begin{aligned} & \exp \left(-\frac{v}{2} \int_0^N dt_1 \int_0^N dt_2 \delta^d [\mathbf{r}(t_1) - \mathbf{r}(t_2)] \right) = \\ & = \int D\sigma(\mathbf{r}) \exp \left(-\frac{1}{2v} \int d^d r \sigma^2(\mathbf{r}) - i \int_0^N \sigma[\mathbf{r}(t)] dt \right), \quad (583) \end{aligned}$$

где несущественный для дальнейших вычислений нормировочный множитель включен в меру функционального интеграла. Для доказательства этого тождества выполним преобразование Фурье для “поля” σ :

$$\sigma(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{k}},$$

тогда

$$\frac{1}{2v} \int d^d r \sigma^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}, \quad i \int_0^N \sigma[\mathbf{r}(t)] dt = \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}},$$

где мы ввели обозначение

$$h_{\mathbf{k}} \equiv iV^{-1/2} \int dt e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}(t)}.$$

С помощью этих преобразований функциональный интеграл переписывается в виде

$$\int \prod_{\mathbf{k}} d\sigma_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}} \right] \quad (584)$$

и сдвигом переменных $\sigma_{\mathbf{k}} \rightarrow \sigma'_{\mathbf{k}} - ah_{\mathbf{k}}$, где a подбирается так, чтобы линейные по $\sigma_{\mathbf{k}}$ члены сократились, интеграл сводится к

$$\left(\int \prod_{\mathbf{k}} d\sigma'_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k}} \sigma'_{\mathbf{k}} \sigma'_{-\mathbf{k}} \right] \right) \exp \left(\frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}} \right). \quad (585)$$

Первый член в круглых скобках есть некоторая константа, не зависящая от $\sigma_{\mathbf{k}}$, а второй член преобразуется к требуемому виду

$$\begin{aligned} \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}} &= -\frac{v}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \int dt e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}(t)} \int dt' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}(t')} = \\ &= -\frac{v}{2} \int_0^N dt \int_0^N dt' \delta^d[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')]. \end{aligned} \quad (586)$$

Используя доказанное тождество, можно представить функцию Грина для полимера как гауссово усреднение по “полю” σ :

$$G(\mathbf{R}, N) = \int D\sigma(\mathbf{r}) G(\mathbf{R}, N, [\sigma]) \exp \left[-\frac{1}{2v} \int d^d r \sigma^2(\mathbf{r}) \right] \quad (587)$$

от эффективной функции Грина во внешнем “поле” $i\sigma(\mathbf{r})$.

$$G(\mathbf{R}, N, [\sigma]) = \int_{\mathbf{r}(0)=0}^{\mathbf{r}(N)=\mathbf{R}} D\mathbf{r}(t) \exp \left(\int_0^N \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 + i\sigma[\mathbf{r}(t)] \right] dt \right), \quad (588)$$

которая удовлетворяет уравнению Шредингера для мнимого “времени” N

$$\left(\frac{\partial}{\partial N} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + i\sigma(\mathbf{R}) \right) G(\mathbf{R}, N, [\sigma]) = \delta^d(\mathbf{R}) \delta(N). \quad (589)$$



Удобно ввести преобразование Лапласа по контурной длине цепи N

$$\tilde{G}(\mathbf{R}, E, [\sigma]) = \int_0^\infty dN e^{-EN} G(\mathbf{R}, N, [\sigma]), \quad (590)$$

где преобразованная функция Грина \tilde{G} удовлетворяет уравнению

$$\left(E - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + i\sigma(\mathbf{R}) \right) \tilde{G}(\mathbf{R}, E, [\sigma]) = \delta^d(\mathbf{R}). \quad (591)$$

Эту функцию Грина можно представить в виде

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{R}, E, [\sigma]) &= \frac{1}{Z([\sigma])} \int D\phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \phi(0) \times \\ &\times \exp \left(-\frac{1}{2} \int d^d r [(\nabla \phi)^2 + (E + i\sigma(\mathbf{r}))\phi^2] \right), \end{aligned} \quad (592)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ есть n -компонентное вспомогательное поле. Доказательство этого представления функции Грина с помощью функционального интеграла аналогично приведенному выше и получается переходом к дискретному набору фурье-компонент поля ϕ и выполнению гауссова интегрирования. Ввиду того, что нормировочный множитель (статсумма Z) зависит нетривиальным образом от поля σ

$$Z([\sigma]) = Z_i^n([\sigma]), \quad (593)$$

где

$$Z_i([\sigma]) = \prod_i \int D\phi_i \exp \left(-\frac{1}{2} \int d^d r [(\nabla \phi_i)^2 + (E + i\sigma(\mathbf{r}))\phi_i^2] \right), \quad (594)$$

провести в общем случае гауссово усреднение по полю σ представляется проблематичным, за исключением формального



предела $n \rightarrow 0$, когда $Z \rightarrow 1$, также как в рассмотренном выше случае дискретной решетки. В этом пределе мы получаем

$$\begin{aligned}
 \tilde{G}(\mathbf{R}, E) &= \int D\sigma(\mathbf{r}) \tilde{G}(\mathbf{R}, E, [\sigma]) \exp \left[-\frac{1}{2v} \int d^d r \sigma^2(\mathbf{r}) \right] = \\
 &= \lim_{n \rightarrow 0} \int D\phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \phi(0) \exp \left(-\frac{1}{2} \int d^d r [(\nabla \phi)^2 + E \phi^2] \right) \times \\
 &\times \int D\sigma(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{1}{2v} \int d^d r \sigma^2(\mathbf{r}) - \frac{i}{2} \int d^d r \sigma(\mathbf{r}) \phi^2(\mathbf{r}) \right] = \\
 &= \lim_{n \rightarrow 0} \int D\phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \phi(0) \times \\
 &\times \exp \left(- \int d^d r \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{2} E \phi^2 + \frac{v}{8} (\phi^2)^2 \right] \right). \quad (595)
 \end{aligned}$$

Таким образом, мы показали, что статистические свойства полимеров связаны со свойствами магнетика, описываемого гамильтонианом Гинзбурга – Ландау для n -компонентного поля намагниченности в пределе $n \rightarrow 0$. Поэтому вычисленные нами ранее такие критические показатели, такие как γ и ν , совпадают для полимеров и магнетиков в пределе $n \rightarrow 0$.

11. Приложение 5. Моделирование полимеров

Модели идеальной свободно-сочлененной цепи

В модели свободно-сочлененной цепи задается начальное положение одного конца звена цепи ($x_0 = 0, y_0 = 0, z_0 = 0$), а координаты последующих получаются по следующему алгоритму:

$$\begin{aligned}
 z_n &= z_{n-1} + \cos_n(\theta), \quad x_n = x_{n-1} + \sin_n(\theta) \cos(\phi_n), \\
 y_n &= y_{n-1} + \sin_n(\theta) \sin(\phi_n),
 \end{aligned} \quad (596)$$



где

$$\cos_n(\theta) = r_1(n), \sin_n(\theta) = \sqrt{1 - \cos_n^2(\theta)}, \phi_n = 2\pi r_2(n),$$

а $r_{1,2}$ – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа.

Текст программы

```
function [Rix,Riy,Riz,Rzhist]=
PolymerFreeJoint(N,L)

h=1/L; D=10;
for i=1:N+1;
    Rx(i)=0.0; Ry(i)=0.0; Rz(i)=0.0;
    r1(i)=rand; r2(i)=rand;
    cs(i)=1.0-2*r1(i);
    sn(i)=sqrt(1.0-(cs(i))^2);
    fi(i)=2*pi*r2(i);
    dx(i)=sn(i)*cos(fi(i));
    dy(i)=sn(i)*sin(fi(i));
    dz(i)=cs(i);
end;
for i=1:N;
    Rx(i+1)=Rx(i)+dx(i); Ry(i+1)=Ry(i)+dy(i);
    Rz(i+1)=Rz(i)+dz(i); dRl(i)=0;
    if Rz(i+1)>=D;
        Rz(i+1)=Rz(i)-dz(i);
    end;
    if Rz(i+1)<=-D;
        Rz(i+1)=Rz(i)-dz(i);
    end;
end;
hist=zeros(L,1);
z=[h/2:h:1-h/2];
for i=1:N+1;
```



```

g(i)=(Rz(i)+D)/(2*D);
if (g(i)>0)&(g(i)<1);
hist(round(g(i)*L+0.5))=
hist(round(g(i)*L+0.5))+1;
end;
end;
Rix=Rx; Riy=Ry; Riz=Rz; Rzhist=hist;

```

Модели идеальной персистентной цепи

Модель цепи с одним закрепленным концом

В этой модели персистентной цепи задается начальное положение одного конца звена цепи $x(i=1)=0$, $y(i=1)=0$, $z(i=1)=0$ и его направление $\theta_x(i=1)=0$; $\theta_y(i=1)=0$, а направления и координаты последующих получаются по алгоритму:

$$\begin{aligned}
 \theta_x(i+1) &= \theta_x(i) + \theta_0 \cdot randn, & \theta_y(i+1) &= \theta_y(i) + \theta_0 \cdot randn; \\
 R_x(i+1) &= R_x(i) + \sin(\theta_x(i)); \\
 R_y(i+1) &= R_y(i) + \sin(\theta_y(i)); \\
 R_z(i+1) &= R_z(i) + \cos(\theta_x(i));
 \end{aligned}
 \tag{597}$$

где θ_0 – средний угол изгиба цепи на единице длины, а $randn$ – нормально распределенные случайные числа.

Текст программы

```

function [Rix,Riy,Riz,Theta,Rzhist]=
PolymerPersistent(N,L)

h=1/L; D=100; theta0=0.001;
for i=1:N+1;
    thetaX(i)=0; thetaY(i)=0;
end;
for i=1:N;

```



```

Rx(i)=0.0; Ry(i)=0.0; Rz(i)=0.0;
r1(i)=rand; r2(i)=rand;
thetaX(i+1)=thetaX(i)+theta0*randn;
thetaY(i+1)=thetaY(i)+theta0*randn;
    end;
for i=1:N;
    dx(i)=sin(thetaX(i)); dy(i)=sin(thetaY(i));
    dz(i)=cos(thetaX(i));
end;
for i=1:N;
    Rx(i+1)=Rx(i)+dx(i); Ry(i+1)=Ry(i)+dy(i);
    Rz(i+1)=Rz(i)+dz(i);
end;
hist=zeros(L,1);
z=[h/2:h:1-h/2];
for i=1:N+1;
    g(i)=(Rz(i)+D)/(2*D);
    if (g(i)>0)&(g(i)<1);
        hist(round(g(i)*L+0.5))=
        hist(round(g(i)*L+0.5))+1;
    end;
end;
Rix=Rx; Riy=Ry; Riz=Rz; Theta=thetaX; Rzhist=hist;

```

Модель с двумя закрепленными концами цепи

В этой модели в начальный момент времени t_0 задана начальная конфигурация полимерной цепи с фиксированными координатами и направлениями концов цепи. В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ координаты всех концов звеньев \mathbf{R}_i получают приращения

$$dR_y(i) = 0.05(Rho/N)randn_i;$$

где $randn_i$ – нормально распределенные случайные числа, и



вычисляется изменение энергии цепи dU :

$$dU(i) = Kangle \cdot dR_y(i) \cdot (6Rytrial(i) - 4R_y(i-1) - 4R_y(i+1) + R_y(i-2) + R_y(i+2)),$$

где $Kangle$ – упругий коэффициент жесткости полимерной цепи. Новая конфигурация принимается при условии

$$r < \exp(-dU/T), \quad (598)$$

где r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура.

Текст программы

```
function [Rix,Riy,Ryhist,Nhits]=
PolymerPersistentString(N,L,T,Rho,Theta)

h=1/L; D=100; Kangle=600000; DTheta0=Theta/N;
A=(Theta-2*Rho/N)/N^2; B=(3*Rho/N-Theta)/N;
for i=1:N+1;
    Rx(i)=i-1;Ry(i)=0;
end;
Ry(N+1)=Rho; Ry(N)=Rho-Theta;
for i=3:N-1;
    Ry(i)=A*i^3+B*i^2;
end;
Nhits=0;
for t=1:T;
    dU=0;
    for i=3:N-1;
        dRy(i)=0.05*(Rho/N)*randn;
        Rytrial(i)=Ry(i)+dRy(i);
        dU(i)=Kangle*dRy(i)*(6*Rytrial(i)-4*Ry(i-1)
                                -4*Ry(i+1)+Ry(i-2)+Ry(i+2));
        dU=dU+dU(i);
```



```

        if (rand<exp(-dU(i)));
            Nhits=Nhits+1;
            Ry(i)=Rytrial(i);
        end;
    end;
end;
hist=zeros(L,1);
x=[h/2:h:1-h/2];
for i=1:N+1;
    g(i)=(Ry(i)+D)/(2*D);
    if (g(i)>0)&(g(i)<1);
        hist(round(g(i)*L+0.5))=
            hist(round(g(i)*L+0.5))+1;
    end;
end;
Rix=Rx; Riy=Ry;
Ryhist=hist; Nhits=Nhits;

```

Модель идеальной свободно-сочлененной цепи во внешнем поле $U(z) = fz$

Для свободно-сочлененной цепи во внешнем поле $U(z) = fz$, например для цепи, растягиваемой за концы, также задается начальное положение одного конца звена цепи ($x_0 = 0, y_0 = 0, z_0 = 0$), а координаты последующих получаются по следующему алгоритму:

$$\begin{aligned} z_n &= z_{n-1} + \cos_n(\theta), & x_n &= x_{n-1} + \sin_n(\theta) \cos(\phi_n), \\ y_n &= y_{n-1} + \sin_n(\theta) \sin(\phi_n), \end{aligned} \quad (599)$$

где

$$\begin{aligned} \cos_n(\theta) &= 1 + \ln(r_1(1 - e^{-2f}) + e^{-2f})/f, \\ \sin_n(\theta) &= \sqrt{1 - \cos_n^2(\theta)}, & \phi_n &= 2\pi r_2(n), \end{aligned} \quad (600)$$



а $r_{1,2}$ – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа.

Текст программы

```
function [Rix,Riy,Riz,Rzhist,Dx,Dy,Dz]=
PolymerFreeJointExtForce(N,L,f)

h=1/L; D=N;
for i=1:N+1;
    Rx(i)=0.0; Ry(i)=0.0; Rz(i)=0.0;
    r1(i)=rand; r2(i)=rand;
    cs(i)=1+log(rand*(1-exp(-2*f))+exp(-2*f))/f;
    sn(i)=sqrt(1.0-(cs(i))^2);
    phi(i)=2*pi*r2(i);
    dx(i)=sn(i)*cos(phi(i));
    dy(i)=sn(i)*sin(phi(i));
    dz(i)=cs(i);
end;
for i=1:N;
    Rx(i+1)=Rx(i)+dx(i);
    Ry(i+1)=Ry(i)+dy(i);
    Rz(i+1)=Rz(i)+dz(i);
    if Rz(i+1)>=D;
        Rz(i+1)=Rz(i)-dz(i);
    end;
    if Rz(i+1)<=-D;
        Rz(i+1)=Rz(i)-dz(i);
    end;
end;
hist=zeros(L,1);
z=[h/2:h:1-h/2];
for i=N+1;
    g(i)=(Rz(i))/(D);
    if (g(i)>0)&(g(i)<1);
```



```

hist(round(g(i)*L+0.5))=
hist(round(g(i)*L+0.5))+1;
end;
end;
Rix=Rx; Riy=Ry; Riz=Rz; Rzhist=hist;
Dx=dx; Dy=dy; Dz=dz;

```

Модель идеальной цепи “бусинки на пружинках”

В данной модели цепи в начальный момент времени $t_0 = 0$ задаются начальные положение всех концов звена цепи \mathbf{R}_i , где $i = 1, \dots, N$ – номер звена цепи. Вычисляется энергия данной конфигурации (конформации) полимерной цепи

$$U = \frac{k}{2} \sum_i (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) \cdot (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i). \quad (601)$$

В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ координаты всех концов звеньев \mathbf{R}_i получают приращения

$$\mathbf{R}_i^\alpha(t_1) = \mathbf{R}_i^\alpha(t_0) + 2\sqrt{D dt} \mathbf{r}n_i^\alpha,$$

где D – коэффициент диффузии одного звена цепи, $\mathbf{r}n_i^\alpha$ – нормально распределенные случайные числа, и вычисляется изменение энергии цепи dU . Новая конфигурация принимается при условии

$$r < \exp(-dU/T), \quad (602)$$

где r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура.

Текст программы

```

function [X,Y,Z,Rix,Riy,Riz,R2m,Nhits,Rsq]=
Polymer3D(N,T)

```

```

dt=0.0001; D=0.1; k=100.0;

```




```

A=N;
for i=1:N;
    rx(i)=0;%(i-1)/(N-1)-0.5;
    ry(i)=0;%(i-1)/(N-1)-0.5;
    rz(i)=0;%(i-1)/(N-1)-0.5;
end;
Nhits=0;
T=T/dt;
for t=1:T;
    for i=1:N;
        drx(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dry(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        drz(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dU(i)=0;
    end;
    dU(1)=k*(drx(1)*(rx(1)-rx(2)+drx(1)/2-drx(2))+
        +dry(1)*(ry(1)-ry(2)+dry(1)/2-dry(2))+
        +drz(1)*(rz(1)-rz(2)+drz(1)/2-drz(2)));
    dU(N)=k*(drx(N)*(rx(N)-rx(N-1)+drx(N)/2-drx(N-1))+
        +dry(N)*(ry(N)-ry(N-1)+dry(N)/2-dry(N-1))+
        +drz(N)*(rz(N)-rz(N-1)+drz(N)/2-drz(N-1)));
    for i=2:N-1;
        dU(i)=k*(drx(i)*(2*rx(i)-rx(i-1)-rx(i+1)+
            +drx(i)-drx(i-1)-drx(i+1))+
            +dry(i)*(2*ry(i)-ry(i-1)-ry(i+1)+
            +dry(i)-dry(i-1)-dry(i+1))+
            +drz(i)*(2*rz(i)-rz(i-1)-rz(i+1)+
            +drz(i)-drz(i-1)-drz(i+1))));
    end;
    S=sum(dU);
    if (rand<exp(-S));
        for i=1:N;
            Ir=i;

```



```

    rx(Ir)=rx(Ir)+drx(Ir);
    ry(Ir)=ry(Ir)+dry(Ir);
    rz(Ir)=rz(Ir)+drz(Ir);
    Nhits=Nhits+1;
    end;
end;
DeltaX(t)=rx(N)-rx(1);
DeltaY(t)=ry(N)-ry(1);
DeltaZ(t)=rz(N)-rz(1);
Rsq(t)=(DeltaX(t))^2+(DeltaY(t))^2+(DeltaZ(t))^2;
R2mean(t)=(sum(rx)/N)^2+(sum(ry)/N)^2+(sum(rz)/N)^2;
end;
X=DeltaX; Y=DeltaY; Z=DeltaZ;
Rix=rx; Riy=ry; Riz=rz;
R2m=R2mean; Nhits=Nhits; Rsq=Rsq;

```

Модель цепи “бусинки на пружинках” с учетом взаимодействия между звеньями

Для учета взаимодействия между звеньями цепи в начальный момент времени $t_0 = 0$ задаются начальные положения всех концов звена цепи \mathbf{R}_i , где $i = 1, \dots, N$ – номер звена цепи, так чтобы расстояние между всеми концами превышало заданное расстояние A_0 . Вычисляется энергия данной конфигурации (конформации) полимерной цепи:

$$U = \frac{k}{2} \sum_i (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) \cdot (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i). \quad (603)$$

В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ координаты всех концов звеньев \mathbf{R}_i получают приращения

$$\mathbf{R}_i^\alpha(t_1) = \mathbf{R}_i^\alpha(t_0) + 2\sqrt{D dt} \mathbf{r}_i^\alpha,$$

где D – коэффициент диффузии одного звена цепи, \mathbf{r}_i^α – нормально распределенные случайные числа, и вычисляется



изменение энергии цепи dU . Новая конфигурация принимается при одновременном выполнении условий

$$r < \exp(-dU/T), \quad (604)$$

где r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура, и условия, что для всех звеньев расстояние между их концами превышает заданное значение A_0 .

Текст программы

```
function [Rix,Riy,Riz,Rsq]=
PolymerExVol3DFreeJoint(N,A0)

eps=0.00001;
for i=1:N+1;
    Rx(i)=0.0; Ry(i)=0.0; Rz(i)=0.0;
end;
Rx(1)=0; Ry(1)=0;Rz(1)=0;
fori=2:N+1;
    cs(i)=1.0-2*rand;
    sn(i)=sqrt(1.0-(cs(i))^2);
    phi(i)=2*pi*rand;
    dx(i)=sn(i)*cos(phi(i));
    dy(i)=sn(i)*sin(phi(i));
    dz(i)=cs(i);
    B=A0;
    while (B<A0+eps);
        phi2(i)=2*pi*rand;
        cs2(i)=1.0-2*rand;
        sn2(i)=sqrt(1.0-(cs2(i))^2);
        Rx(i)=Rx(i-1)+sn2(i)*cos(phi2(i));
        Ry(i)=Ry(i-1)+sn2(i)*sin(phi2(i));
        Rz(i)=Rz(i-1)+cs2(i);
        for j=1:i-1;
```



```

A(j)=(Rx(i)-Rx(j))^2+(Ry(i)-Ry(j))^2+
      (Rz(i)-Rz(j))^2;
end;
B=min(A);
if rand<0.003;
    B=A0+2*eps;
end;
end;
Rsq(i)=((Rx(i))^2+(Ry(i))^2+(Rz(i))^2);
end;
Rix=Rx; Riy=Ry; Riz=Rz; Rsq=Rsq;

```

Прохождение полимера через барьер

В данной модели для заданного потенциала в виде двойной ямы

$$U_{ext}(i) = -ar_z^2 + br_z^4 - hr_z,$$

в начальный момент времени $t_0 = 0$ задаются начальные положения всех концов звена цепи \mathbf{r}_i , где $i = 1, \dots, N$ – номер звена цепи в левой половине потенциальной ямы. Это положение является метастабильным. В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ координаты всех концов звеньев \mathbf{r}_i получают приращения

$$\begin{aligned} dr_x(i) &= \sqrt{2Ddtr}n_i, \\ dr_y(i) &= \sqrt{2Ddtr}n_i, \\ dr_z(i) &= \sqrt{2Ddtr}n_i, \end{aligned} \tag{605}$$

где D – коэффициент диффузии одного звена цепи, $\mathbf{r}n_i^\alpha$ – нормально распределенные случайные числа, и вычисляется изменение энергии цепи

$$\begin{aligned} dU_{el}(i) &= k(dr_x(i)(2r_x(i) - r_x(i-1) - r_x(i+1)) + \\ &+ dr_y(i)(2r_y(i) - r_y(i-1) - r_y(i+1)) + \\ &+ dr_z(i)(2r_z(i) - r_z(i-1) - r_z(i+1))) \end{aligned} \tag{606}$$



и изменение потенциальной энергии

$$dU_{ext}(i) = dr_z(i)(-2a(r_z(i)) + 4b(r_z(i))^3 - h).$$

Новая конфигурация принимается при условии

$$r < \exp(-dU/T), \quad (607)$$

где $dU = dU_{el} + dU_{ext}$, r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура.

Текст программы

```
function [X,Y,Z,Rix,Riy,Riz,R2m,Nhits,Tesc,\Nleft,Rzhist]=
TranslocationPolymer3D(N,T,rx,ry,rz)
```

```
L=99; h=1/L; dt=1.0; D=0.4; k=10.0; A=N;
Nhits=0; Tesc=0;
for t=1:T;
    for i=1:N;
        drx(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dry(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        drz(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dU(i)=0;
    end;
    dU(1)=k*(drx(1)*(rx(1)-rx(2))+
dry(1)*(ry(1)-ry(2))+drz(1)*(rz(1)-rz(2)));
    dU(N)=k*(drx(N)*(rx(N)-rx(N-1))+
        dry(N)*(ry(N)-ry(N-1))+
        drz(N)*(rz(N)-rz(N-1)));
    for i=2:N-1;
        dU(i)=k*(drx(i)*(2*rx(i)-rx(i-1)-rx(i+1))+
        dry(i)*(2*ry(i)-ry(i-1)-ry(i+1))+
        drz(i)*(2*rz(i)-rz(i-1)-rz(i+1)));
    end;
    a=4.0; b=0.4; h=1.0;
```



```

for i=1:N;
    dUext(i)=drz(i)*(-2*a*(rz(i))+4*b*(rz(i))^3-h);
    dU(i)=dU(i)+dUext(i);
    Ir=i;
    if (rand<exp(-dU(Ir)))&(rx(Ir)+drx(Ir)<10)&
        (rx(Ir)+drx(Ir)>0);
        rx(Ir)=rx(Ir)+drx(Ir);
        ry(Ir)=ry(Ir)+dry(Ir);
        rz(Ir)=rz(Ir)+drz(Ir);
        Nhits=Nhits+1;
    end;
end;
DeltaX(t)=rx(N)-rx(1);
DeltaY(t)=ry(N)-ry(1);
DeltaZ(t)=rz(N)-rz(1);
R2mean(t)=(sum(rx)/N)^2+(sum(ry)/N)^2+(sum(rz)/N)^2;
if (min(rz)<0);
    Tesc=Tesc+1;
end;
Nleft(t)=0;
for i=1:N;
    if (rz(i)<0);
        Nleft(t)=Nleft(t)+1;
    end;
end;
end;
Xmin=-6;%min(rz);
Xmax=6;%max(rz);
dx=(Xmax-Xmin)/(L-1);
hist=zeros(L+1,1);
x=[h/2:h:1-h/2];
for i=1:N;
    f(i)=(rz(i)-Xmin)/(Xmax-Xmin);

```



```

if (f(i)>-6)&(f(i)<6);
    hist(round(f(i)*L+0.5))=
    hist(round(f(i)*L+0.5))+1;%+eps(i);
end;
end;
X=DeltaX; Y=DeltaY; Z=DeltaZ;
Rix=rx; Riy=ry; Riz=rz;
R2m=R2mean; Nhits=Nhits; Tesc=Tesc;
Nleft=Nleft; Rzhist=hist;

```

Вытягивание полимера из потенциальной ямы

Потенциал задается в виде ямы глубиной U_0 и шириной l_0 . В начальный момент времени $t_0 = 0$ задаются начальные положения всех концов звена цепи \mathbf{r}_i , где $i = 1, \dots, N$ – номер звена цепи в потенциальной яме. На конец цепи $i = N$ действует вытягивающая сила F . В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ координаты всех концов звеньев \mathbf{r}_i получают приращения

$$\begin{aligned}
 dr_x(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i}, \\
 dr_y(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i}, \\
 dr_z(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i},
 \end{aligned} \tag{608}$$

где D – коэффициент диффузии одного звена цепи, $\mathbf{r}_{n_i}^\alpha$ – нормально распределенные случайные числа, и вычисляется изменение энергии цепи

$$\begin{aligned}
 dU_{el}(i) &= k(dr_x(i)(2r_x(i) - r_x(i-1) - r_x(i+1)) + \\
 &+ dr_y(i)(2r_y(i) - r_y(i-1) - r_y(i+1)) + \\
 &+ dr_z(i)(2r_z(i) - r_z(i-1) - r_z(i+1))) - dr_z(N)F
 \end{aligned} \tag{609}$$

и изменение потенциальной энергии

$$dU_{ext}(i) = U_0, \text{ if } r_z(i) + dr_z(i) > l_0.$$



Новая конфигурация принимается при условии

$$r < \exp(-dU/T), \quad (610)$$

где $dU = dU_{el} + dU_{ext}$, r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура.

Текст программы

```
function [X,Y,Z,Rix,Riy,Riz,R2m,Nhits,Tesc]=
PullingPolymer3D(N,T,F,rx,ry,rz)
```

```
dt=1.0; D=0.001; k=100.0; A=N;
Nhits=0; Tesc=0;
for t=1:T;
    for i=1:N;
        drx(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dry(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        drz(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
        dU(i)=0;
    end;
    dU(1)=k*(drx(1)*(rx(1)-rx(2))+
        dry(1)*(ry(1)-ry(2)) +
        drz(1)*(rz(1)-rz(2)));
    dU(N)=k*(drx(N)*(rx(N)-rx(N-1))+
        dry(N)*(ry(N)-ry(N-1))+
        drz(N)*(rz(N)-rz(N-1)))-drz(N)*F;
    for i=2:N-1;
        dU(i)=k*(drx(i)*(2*rx(i)-rx(i-1)-rx(i+1))+
            dry(i)*(2*ry(i)-ry(i-1)-ry(i+1))+
            drz(i)*(2*rz(i)-rz(i-1)-rz(i+1)));
    end;
    for i=1:N;
        if (rz(i)+drz(i)>1);
            dU(i)=dU(i)+3;
        end;
    end;
end;
```




```

        if (rz(i)+drz(i)<0);
            dU(i)=dU(i)+15;
        end;
    Ir=i;
    if (rand<exp(-dU(Ir)));
        rx(Ir)=rx(Ir)+drx(Ir);
        ry(Ir)=ry(Ir)+dry(Ir);
        rz(Ir)=rz(Ir)+drz(Ir);
        Nhits=Nhits+1;
    end;
end;
DeltaX(t)=rx(N)-rx(1);
DeltaY(t)=ry(N)-ry(1);
DeltaZ(t)=rz(N)-rz(1);
R2mean(t)=(sum(rx)/N)^2+(sum(ry)/N)^2+(sum(rz)/N)^2;
if (min(rz)<1);
    Tesc=Tesc+1;
end;
end;
X=DeltaX; Y=DeltaY; Z=DeltaZ;
Rix=rx; Riy=ry; Riz=rz;
R2m=R2mean; Nhits=Nhits; Tesc=Tesc;

```

Освобождение полимера из сферической мембраны

Мембрана радиуса R имеет отверстие радиусом $r_0 = 0.1R$. В начальный момент времени $t_0 = 0$ задаются начальные положения всех концов звена цепи \mathbf{r}_i , где $i = 1, \dots, N$ – номер звена цепи. В следующий момент времени $t_1 = t_0 + dt$ коор-



динаты всех концов звеньев \mathbf{r}_i получают приращения

$$\begin{aligned} dr_x(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i}, \\ dr_y(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i}, \\ dr_z(i) &= \sqrt{2Ddt}r_{n_i}, \end{aligned} \quad (611)$$

где D – коэффициент диффузии одного звена цепи, $\mathbf{r}_{n_i}^\alpha$ – нормально распределенные случайные числа, и вычисляется изменение энергии цепи

$$\begin{aligned} dU(i) &= k(dr_x(i)(2r_x(i) - r_x(i-1) - r_x(i+1)) + \\ &+ dr_y(i)(2r_y(i) - r_y(i-1) - r_y(i+1)) + \\ &+ dr_z(i)(2r_z(i) - r_z(i-1) - r_z(i+1))). \end{aligned} \quad (612)$$

Новая конфигурация принимается при условии, что звено не пересекает мембрану и

$$r < \exp(-dU/T), \quad (613)$$

где r – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа, а T – температура.

Текст программы

```
function [X,Y,Z,Rix,Riy,Riz,R2m,Nhits,Tesc]=
EscapePolymer3D(N,T,rx,ry,rz)
```

```
L=50; h=1/L; dt=1.0; D=0.01; k=100.0;
```

```
A=N; R=1.0; r0=0.1*R;
```

```
Nhits=0; Tesc=0;
```

```
for t=1:T;
```

```
    for i=1:N;
```

```
        drx(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
```

```
        dry(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
```

```
        drz(i)=sqrt(2*D*dt)*randn;
```

```
        dU(i)=0;
```



```

Uext(i)=0;
end;
M=0;
for i=1:N-1;
if (rz(i)<R);
M=M+1;
end;
end;
for i=2:N;
    if ((rz(i-1)<R)&(rz(i)>R));
        if ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)
            +dry(i))^2>r0^2);
            Uext(i)=200;
        end;
        if ((rx(i-1)+drx(i-1))^2+
            (ry(i-1)+dry(i-1))^2>r0^2);
            Uext(i)=200;
        end;
    end;
end;
dU(1)=k*(drx(1)*(rx(1)-rx(2))+
    dry(1)*(ry(1)-ry(2))+
    drz(1)*(rz(1)-rz(2)));
dU(N)=k*(drx(N)*(rx(N)-rx(N-1))+
    dry(N)*(ry(N)-ry(N-1))+
    drz(N)*(rz(N)-rz(N-1)));%-drz(N)*F;
for i=2:N-1;
    dU(i)=k*(drx(i)*(2*rx(i)-rx(i-1)-rx(i+1))+
        dry(i)*(2*ry(i)-ry(i-1)-ry(i+1))+
        drz(i)*(2*rz(i)-rz(i-1)-rz(i+1)));
end;
for i=1:N;
    if (((rx(i))^2+(ry(i))^2+(rz(i))^2<R^2)&

```



```

        ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)+dry(i))^2+
         (rz(i)+drz(i))^2>R^2)&
        ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)+dry(i))^2>r0^2));
        Uext(i)=200;
    end;
    if (((rx(i))^2+(ry(i))^2+(rz(i))^2<R^2)&
        ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)+dry(i))^2+
         (rz(i)+drz(i))^2>R^2)&
        (rz(i)<0)));
        Uext(i)=200;
    end;
    if (((rx(i))^2+(ry(i))^2+(rz(i))^2>R^2)&
        ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)+dry(i))^2+
         (rz(i)+drz(i))^2<R^2)&
        ((rx(i)+drx(i))^2+(ry(i)+dry(i))^2>r0^2));
        Uext(i)=200;
    end;
    dU(i)=dU(i)+Uext(i);
    Ir=i;
    if (rand<exp(-dU(Ir)));
        rx(Ir)=rx(Ir)+drx(Ir); ry(Ir)=ry(Ir)+dry(Ir);
        rz(Ir)=rz(Ir)+drz(Ir);
        Nhits=Nhits+1;
    end;
end;
DeltaX(t)=rx(N)-rx(1); DeltaY(t)=ry(N)-ry(1);
DeltaZ(t)=rz(N)-rz(1);
R2mean(t)=(sum(rx)/N)^2+(sum(ry)/N)^2+(sum(rz)/N)^2;
if (min(rz)<1);
    Tesc=Tesc+1;
end;
end;
X=DeltaX; Y=DeltaY; Z=DeltaZ;

```



```
Rix=rx; Riy=ry; Riz=rz; R2m=R2mean;
Nhits=Nhits; Tesc=Tesc;
```

Кинетика полимеризации

В начальный момент времени имеются только мономеры, $f(i=1) = M_0$, $f(i > 1) = 0$. В последующие моменты времени происходит полимеризация двух цепей с индексами полимеризации (числами звеньев в цепи) n и n_1 при выполнении условия $rand < R_1$, где скорость образования $R_1 = K * f(n) * f(n_1)$, K – константа скорости полимеризации, $f(n)$ – число полимерных цепей с индексом полимеризации n , $rand$ – равномерно распределенные в интервале $[0, 1]$ случайные числа. В результате число цепей с индексами полимеризации n и n_1 уменьшается на единицу $f(n) = f(n) - 1$, $f(n) = f(n) - 1$; а число цепей с индексом полимеризации $n + n_1$ увеличивается на единицу – $f(n + n_1) = f(n + n_1) + 1$.

Текст программы

```
function [F,L,Theta]=PolymerizationStochNew(M0,T,N0)
K=0.000001;
for i=1:M0;
    f(i)=0;
end;
f(1)=N0;
for t=1:T;
    for i=1:M0;
        if (f(i)>0);
            N=i+1;
        end;
    end;
    for n=1:N;
        R0=K*f(n)*(f(n)-1)/2;
        if (rand<R0)&(2*n<M0);
            f(n)=f(n)-2;
```



```

        f(2*n)=f(2*n)+1;
    end;
    for n1=n+1:N;
        R1=K*f(n)*f(n1);
        if (rand<R1)&(n+n1<M0)&(f(n1)>0)&(f(n)>0);
            f(n1)=f(n1)-1;
            f(n)=f(n)-1;
            f(n+n1)=f(n+n1)+1;
        end;
    end;
end;
l(t)=0;
S1(t)=sum(f);
for k=1:M0;
    l(t)=l(t)+f(k)*k/S1(t);
end;
L(t)=l(t);
end;
F=f; L=L; Theta=S1;

```

Анимация

Во многих случаях представление динамики изменения конфигурации полимерной цепи позволяет более наглядно понять характер процесса и, при необходимости, изменить параметры моделирования. Этой цели служит создание анимационных фильмов. Ниже приведен пример создания анимационного фильма для конкретной задачи вытягивания полимера из потенциальной ямы.

Текст программы

```

сс Задаются параметры потенциальной ямы
for l=1:200;
    U1(l)=0;
end;

```



```

U1(1)=15;
for l=1:20;
    U1(l)=-30;
end;
сс задаются число звеньев цепи и интервал времени
сс между кадрами
N=20; T=10;
сс задается начальная конфигурация цепи
for i=1:N;
    rx1(i)=-1; ry1(i)=0; rz1(i)=0;
    rx2(i)=2; ry2(i)=0; rz2(i)=0;
    rx3(i)=5; ry3(i)=0; rz3(i)=0;
end;
Rix1=rx1; Riy1=ry1; Riz1=rz1;
Rix2=rx2; Riy2=ry2; Riz2=rz2;
Rix3=rx3; Riy3=ry3; Riz3=rz3;
сс программа покадровой записи
for k=1:3000;
    rx1=Rix1; ry1=Riy1; rz1=Riz1;
    rx2=Rix2; ry2=Riy2; rz2=Riz2;
    rx3=Rix3; ry3=Riy3; rz3=Riz3;
    hold off;
    F1=20; F2=30; F3=40;
    function [X,Y,Z,Rix1,Riy1,Riz1,R2m,Nhits,Tesc]=
        PullingPolymer3D(N,T,F1,rx1,ry1,rz1)
    function [X,Y,Z,Rix2,Riy2,Riz2,R2m,Nhits,Tesc]=
        PullingPolymer3D(N,T,F2,rx2,ry2,rz2)
    function [X,Y,Z,Rix3,Riy3,Riz3,R2m,Nhits,Tesc]=
        PullingPolymer3D(N,T,F3,rx3,ry3,rz3)
    h1=quiver(Riz1(N),Rix1(N),1,0,1.5);axis([0 02 -4 8]);
    set(h1,'Color','g');
    hold on;
    h2=quiver(Riz2(N),Rix2(N),1,0,2.0);axis([0 02 -4 8]);

```



```

set(h2,'Color','m');
h3=quiver(Riz3(N),Rix3(N),1,0,2.5);axis([0 02 -4 8]);
set(h3,'Color','k');
legend('F1=20<F_c=24','F2=30>F_c','F3=40>F_c');
hold on;
l=1:200;
plot(l/20,U1,'r','Linwidth',2);
hold on;
plot(Riz1,Rix1,'b','Linwidth',2);axis([0 02 -4 8]);
plot(Riz2,Rix2,'b','Linwidth',2);axis([0 02 -4 8]);
plot(Riz3,Rix3,'b','Linwidth',2);axis([0 02 -4 8]);
title('Pulling Polymer out potential well');
Nk=int2str(k+10000); print(strcat(Nk),'-djpeg');
drawnow;
end;

```

```

сс В результате происходит покадровая запись рисунков
сс в формате jpg с именами 10001.jpg - 13000.jpg.
сс С помощью программы 'mencoder' собираем фильм.
сс Для этого в командной строке подается команда:
сс mencoder "mf://*.jpg" , -mf, fps=20 ,
сс -o escaperpolymer.avi -ovc lavc -lavcopts
сс vcodec=msmpeg4v2:vbitrate=800
сс Enter
сс и начинается сборка мультфильма 'escaperpolymer.avi'.

```



Список литературы

1. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика полимеров. М.: Наука, 1989.
2. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
4. *Клушин Л. И., Скворцов А. М., Горбунов А. А.* Точно решаемая модель, допускающая фазовые переходы первого и второго рода // УФН. 1998. т. 166. с. 719.
5. *Колоколов И. В., Образовский Е. Г., Подивылов Е. В.* Физическая кинетика. Новосибирск, М.: НГУ, МФТИ, 2012.
6. *Лебедев В. В.* Флуктуационные эффекты в макрофизике. М.: МЦНМО, 2004.
7. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977.
8. *Хохлов А. Р., Кучанов С. И.* Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
9. *Baumgartner A., Muthukumar M.* Polymer in disordered media // Advanced in Chemical Physics, V. XCIV. John Wiley, 1996.
10. *des Cloizeaux J., Jannink G.* Polymers in Solution. Oxford: Clarendon Press, 1990.
11. *Doi M.* Introduction to Polymer Physics. Oxford: Clarendon Press, 1996.



12. *Kamien R. D.* The geometry of soft matter: a primer // Rev. Mod. Phys., 2002 Vol. 74. P. 953.
13. *Pokrovskii V. N.* The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics. Kluwer Academic Publishers, 2002.
14. *Rubinstein M., Colby R. H.* Polymer Physics. Oxford University Press, 2003.
15. *Sperling L. H.* Introduction to Physical Polymer Science. Wiley Interscience, 2006.
16. *Teraoka I.* Polymer Solutions. An introduction to Physical Properties. Wiley Interscience, 2002.



Учебное издание

Образовский Евгений Гелиевич

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Редактор *Д. М. Валова*
Обложка *Е. В. Неключодовой*

Подписано в печать 15.11.2019
Формат 60x84 1/16. Офсетная печать
Уч.-изд. л. 13,2. Усл. печ. л. 12,3. Тираж 45 экз.
Заказ №301
Издательско-полиграфический центр НГУ.
630090, Новосибирск–90, ул. Пирогова, 2.

