

УДК 541.64:539.199

(C) 1992 г. Голиков Б. И., Рудавец М. Г.

**СТАТИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИН ОТРЕЗКОВ  
РАССЕЧЕННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ**

Рассмотрено сечение плоскостями макромолекулы невозмущенных размеров. На основе анализа вероятности первого прохождения диффузионного процесса и принципа максимума информационной энтропии получена функция распределения по длинам отрезков полимерной цепи  $\varphi(n) \approx (1 + \alpha n)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{n}{2\langle n \rangle}\right)$ , где среднее число сегментов в отрезке  $\langle n \rangle \approx \sqrt{N} \exp(h^2/2N)$ ,  $h$  – расстояние плоскости сечения (в единицах  $a/\sqrt{6}$ , где  $a$  – длина сегмента Куна) от центра клубка макромолекулы. Метод применен для вывода функции распределения длин отрезков, полученных при сечении макромолекулы двумя параллельными плоскостями.

В последнее время изучается возможность практического применения малых полимерных структур, таких как ультрадисперсные порошки, высокоразрешающие резисты [1], в которых важная роль отводится поверхности. Часто подобные структуры получаются рассечением полимерного тела, причем имеет место разрушение полимерных цепей. В итоге приповерхностный слой обогащается отрезками макромолекул, что приводит к зависимости молекулярно-массового распределения от глубины. Для нахождения состава приповерхностных участков необходимо знание функции распределения по длинам разрезанной макромолекулы.

В рассеченной плоским срезом макромолекуле можно выделить два топологически различных участка: хвосты и петли (рис. 1). Для описания их состояний воспользуемся тем фактом, что макромолекула в блочном полимере находится в невозмущенном состоянии [2]. Это позволяет применить к ней модель свободносочлененной цепи [3], согласно которой распределение  $g(r; n)$  звеньев макромолекулы в пространстве подчиняется уравнению диффузионного типа

$$\frac{\partial g}{\partial r} = -\Delta g, \quad (1)$$

где  $r$  – координата  $n$ -го звена,  $\Delta$  – оператор Лапласа (здесь и далее длины измеряются в единицах  $a/\sqrt{6}$ , где  $a$  – длина сегмента Куна). Описание конфигурации макромолекулы, распределенной у поверхности в соответствии с уравнением (1), содержится в работе [4]. При этом рассматривалась одномерная постановка задачи, т. е. вероятность нахождения  $n$ -го звена цепи на расстоянии  $L$  от плоскости безотносительно к положению звеньев вдоль плоскости. Для неразрезанной нити такой подход достаточен, однако для многопетельной системы необходимо учесть перемещения звеньев параллельно плоскости, поскольку разброс точек сечения  $r_i$  и обуславливает реальное рассечение макромолекулы на множество частей.

В дальнейшем будет удобно использовать представление о макро-

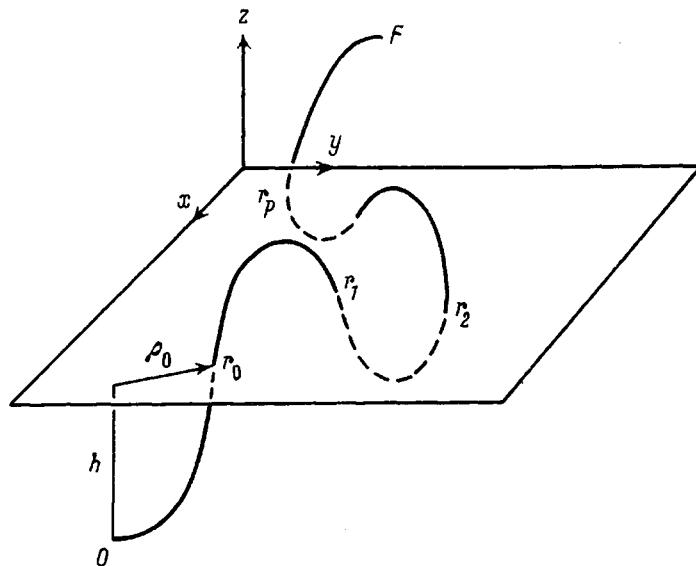


Рис. 1. Пересечение клубка макромолекулы плоскостью на расстоянии  $h$  от центра клубка

лекуле как о следе, формирующимся в результате случайного броуновского движения метки [3, 5].

**Вероятность первого пересечения с плоскостью.** При многократном старте метки из 0, фиксированной на высоте  $h$  от плоскости, длины пути до точки первого пересечения  $r_0$  будут различными в силу случайного характера броуновского движения. Чтобы определить статистику  $f$  длин нитей от 0 до  $r_0$ , воспользуемся ее описанием [4, 6] через функцию Грина  $g$

$$g(0 \rightarrow r_0; n) = \int dm f(0 \rightarrow r_0; m) g(r_0 - r_0; n-m) \quad (2)$$

Формула (2) означает, что перемещение метки от 0 до  $r_0$  за  $n$  шагов может быть достигнуто многими независимыми способами, т. е. метка может попасть первый раз в  $r_0$  за первые  $m$  шагов, так что оставшиеся  $(n-m)$  шагов она описывает траекторию с возвратом в  $r_0$  с произвольным числом заходов в  $r_0$  в течение этих  $(n-m)$  шагов.

Поскольку движение происходит в трехмерном пространстве, формула (2) учитывает все броуновские траектории, которые пересекают плоскость в любых других точках, отличных от  $r_0$ , хотя в эту точку метка попадает один раз. Чтобы исключить такие траектории, требуется рассмотреть прохождение через плоскость, независимо от того, в каком месте плоскости оно произошло. Для этого в работе [4] предложено следить лишь за одномерными перемещениями, ортогональными плоскости. Выполнив преобразование Лапласа обеих частей уравнения (2) по переменной  $n$ , получим

$$\tilde{f}(h; \omega) = g^{1d}(h; \omega) / g^{1d}(0; \omega) \quad (3)$$

Здесь функция  $\tilde{f}$  — Лаплас-изображение соответствующей функции ( $\omega$  — аргумент изображения), а надстрочный индекс  $1^d$  для функции  $g$  учитывает размерность пространства, в котором происходит движение метки. Используя выражение для одномерной решеточной функции

ции Грина [4] и таблицу оригиналов [8], восстанавливаем искомое

$$f(h; n) = (h/n) g^{1d}(h; n) \equiv (h/n) \exp(-2n) I_n(2n), \quad (4)$$

где  $I_n(2n)$  – модифицированная функция Бесселя порядка  $h$ . Согласно работе [4], в континуальном пределе, когда  $n \rightarrow \infty$ ,  $h \rightarrow \infty$  и  $n^2/h$  ограничено, находим

$$f(h; n) = \frac{h}{n(\pi n)^{1/2}} \exp(-h^2/2n) \quad (5)$$

**Статистика хвостов макромолекулы.** Функция распределения по длинам концов цепей определяется вероятностью того, что броуновские частицы, вышедшие из точки  $r_p$ , сделают  $n$  шагов и при этом не попадут на плоскость. Те, которые сделают это «досрочно» согласно принятому разбиению цепи, не должны приниматься во внимание. Отбор траекторий обеспечивается тем, что плоскость среза является абсолютно поглощающей для броуновских частиц, которые стартуют из точки, находящейся на единичной высоте над плоскостью [4]. Величина  $g^{1d}(L-1; n)$  определяет вероятность обнаружить частицу на высоте  $z=L$  над плоскостью за  $n$  шагов движения, если частица стартовала с высоты  $z=1$ . Аналогично  $g^{1d}(L+1; n)$  есть вероятность обнаружить частицу на той же высоте  $z=L$  при условии, что частица начала путь из точки  $z=-1$ . Искомая вероятность найти частицу (живущую) дается методом изображений

$$f_p(L; n) = g^{1d}(L-1; n) - g^{1d}(L+1; n) = (L/n) g^{1d}(L; n) \quad (6)$$

При выводе последнего равенства использовано известное рекуррентное соотношение для модифицированных функций Бесселя [8]. Сравнивая выражение (6) с формулой (4), видим что статистика обоих свободных концов (как и должно быть) одинакова, хотя и получена разными способами. Из формулы (6) следует, что вероятность обнаружить частицу где-либо над плоскостью за  $n$  шагов движения в континуальном пределе равна

$$\int dL f_p(L; n) \cong 1/(\pi n) \quad (7)$$

Чтобы быть более точным, выражение (7) следует умножить на вероятность найти на плоскости точку старта  $r_p$

$$w_p = g^{1d}(h; N) \equiv \exp(-2N) I_h(2N) \quad (8)$$

Поскольку вклад концевых участков в полную длину полимерной цепи мал при достаточно большом числе резов, доминирующей является статистика длин петель.

**Статистика длин петель.** Допустим, что плоскость, пересекая макромолекулу, разрезает ее (точно) на  $p$  маленьких нитей. Вообще говоря, число пересечений макромолекулы есть флюктуирующая величина, однако при достаточно больших  $p$  флюктуационной добавкой (пропорциональной согласно закону больших чисел  $p^{\nu}$ ) можно пренебречь и считать  $p$  детерминированным. Число маленьких нитей определяется числом точек реза, которое для идеальной цепи оценивается числом звеньев в макромолекуле  $N$  и вероятностью найти звено где-либо на плоскости сечения

$$p = N w_p \quad (9)$$

Отсюда следует, что средняя длина нити равна

$$\langle n \rangle = N/p = 1/w_p \quad (10)$$

Упорядочим точки сечения, полагая, что  $r_0$  — первая точка,  $r_1$  — вторая, ...,  $r_p$  —  $p$ -ая точка сечения. Представим теперь исходную полимерную цепь связанный последовательностью отрезков нитей, так что конец одной из них в точке пересечения с плоскостью является началом другой. Обозначим через  $\Phi(r_{i-1} \rightarrow r_i; n_i)$  вероятность найти траекторию нити, которая начинается в точке  $r_{i-1}$  на плоскости и через  $n_i$  шагов первый раз пересекает плоскость в точке  $r_i$ . Согласно определению точек сечения, между любыми двумя точками цепи  $r_{i-1}$  и  $r_i$  ( $i=1, \dots, p$ ) нет других точек цепи, которые лежат на плоскости. При заданном наборе  $\{r_i\}$  ненормированная вероятность иметь набор отрезков с длинами  $n_1, n_2, \dots, n_p$  равна

$$\Phi(\{r_i\}; \{n_i\}) = \delta(N - \sum_{i=1}^p n_i) \prod_{i=1}^p \Phi(r_{i-1} \rightarrow r_i; n_i), \quad (11)$$

где  $\delta$  — функциональная зависимость введена с целью учесть равенство суммы длин отдельных нитей всей длине макромолекулы. В формуле (11) распределение  $W(\{r_i\})$  точек сечения, лежащих на плоскости, произвольно, и в данном случае (для идеальной гауссовой цепи) все точки распределены независимо

$$W(\{r_i\}) = \prod_{i=0}^p w(r_i), \quad (12a)$$

$$w(r_i) = g^{(1)}(h; n) (2\pi N)^{-1} \exp(-\rho_i^2/2N), \quad (12b)$$

где  $\rho_i$  — проекция вектора  $r_i$  вдоль плоскости среза. Искомая функция распределения длин нитей получается усреднением конфигурации макромолекулы по распределению точек пересечения  $W$

$$\Phi(\{n_i\}) = \int \Phi(\{r_i\}; \{n_i\}) \prod_{i=0}^p w(r_i) d^3 \rho_i. \quad (13)$$

Чтобы провести усреднение по  $W$ , представим функцию  $\Phi$  интегралом Фурье (см. Приложение)

$$\Phi(r_{i-1} \rightarrow r_i; n_i) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint d^3 z_i L^{-1} \left( \frac{\exp(i z_i \cdot \{r_i - r_{i-1}\})}{g^{(1)}(0; \omega) (\omega + D(z_i))} \right) \quad (14)$$

Здесь  $L^{-1}$  — обратное преобразование Лапласа по переменной  $\omega$ , причем аргумент оригинала принимается равным  $n_i$ . Поскольку вектор  $r_{i-1} - r_i = -\rho_{i-1} - \rho_i$  лежит в плоскости среза, можно выделить интегрирование по компоненте вектора  $z_i$ , ортогональной этой плоскости (т. е. по  $z_{ii}$ )

$$\Phi(r_{i-1} \rightarrow r_i; n_i) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d^2 z_i \lambda(z_i; n_i) \exp(i z_i \cdot \{r_i - r_{i-1}\}), \quad (15)$$

где обозначено

$$\lambda(z_i; n_i) = L^{-1} \left( \frac{1}{g^{(1)}(0; \omega) (\omega + D(z_i))} \right) \quad (16a)$$

$$\omega_* = \omega + 2 - \cos(z_{ii}) - \cos(z_{ii}) \quad (16b)$$

( $z_{ii}, z_{ii}$  — компоненты  $i$  вектора  $z_i$  вдоль плоскости). В фурье-представлении функции  $\Phi$  гауссово интегрирование по различным переменным  $\rho$  выполняется независимо и получающаяся при этом гауссова функция

распределения по  $x$ , для больших длин молекул  $N$  имеет острый пик при нулевых значениях  $x$ .

$$x_1 = x_2 = \dots = x_p = 0, \quad (17)$$

так что оставшийся интеграл по всем  $x_i$  можно оценить методом перебора.

В результате искомая функция распределения  $\Phi(\{n_i\})$  всей макромолекулы с точностью до нормировки имеет вид произведения независимых функций распределения маленьких петель

$$\Phi(\{n_i\}) = \delta \left( N - \sum_{i=1}^p n_i \right) \prod_{i=1}^p \varphi(n_i), \quad (18)$$

где  $\varphi(n_i) = \lambda(0; n_i)$ .

Условие независимости отдельных отрезков макромолекулы, т. е. кажущейся несвязанности ее как целого, является, очевидно, следствием сокращенного описания идеальной цепи из-за усреднения по независимым точкам сечения  $p_i$ .

Обратное преобразование Лапласа (16а) выражается через модифицированные функции Бесселя порядков 0 и 1. Однако в приложениях удобнее для  $\varphi(n)$  записать аппроксимацию, которая сохраняет точные асимптотики при  $n \rightarrow 0$  и  $n \rightarrow \infty$

$$\varphi(n) = 4/(1+\alpha n)^{\frac{1}{2}}, \quad \alpha = (\frac{8}{3})^{\frac{1}{2}} \pi \quad (19)$$

Степенная зависимость при больших  $n$  означает, что при срезе возникают петли всевозможных длин, подчиняющиеся закону самоподобия [9]. Другими словами, если выбрать какую-либо длину в качестве единицы измерения, то найдем, что функциональная зависимость для частоты встречи коротких и более длинных петель не зависит от выбранной единицы измерения. В действительности свойство самоподобия должно нарушаться при стремлении  $n \rightarrow N$ , поскольку петли с длиной, большей  $N$ , встречаться не могут. Отсюда следует, что реальная функция распределения  $\varphi(n)$  должна иметь экспоненциальное затухание для больших  $n$ . К выводу об экспоненциальной асимптотике можно прийти более строго, используя аналогию с моделью идеального газа.

**Вывод распределения длин петель из вариационного принципа.** Поставим в соответствие ряду из отрезков цепей упорядоченный ряд независимых «энергетических» уровней, на каждом из которых находится столько частиц, сколько сегментов имеет соответствующий отрезок цепи. Тогда ненормированная вероятность обнаружить на  $i$  уровне  $n_i$  частиц равна  $\varphi(n_i)$ . Перепишем выражение для  $\varphi(n_i)$  в виде

$$\varphi(n_i) = A \exp(-\epsilon(n_i)), \quad (20)$$

где  $\epsilon(n_i)$  есть «энергия»  $n_i$  — частичного уровня

$$\epsilon(n_i) = \frac{1}{2} \ln(1 + \alpha n_i), \quad (21)$$

а полная «энергия» всей системы

$$E = \sum_i \epsilon(n_i) \quad (22)$$

Теперь можно формально оперировать с числами звеньев цепи петле как с числами заполнения в термодинамике газа, а выражение для  $\varphi$  получить из принципа максимума энтропии [10, 11]. В соответствии с ним вариация функционала «свободной энергии» обращается в нуль для

истинной функции распределения (20)

$$\frac{\delta}{\delta \varphi} \left( \int dn [-\varphi(n) \ln(\varphi) - \varphi(n) \epsilon(n)] \right) = 0 \quad (23)$$

Функция распределения  $\varphi$ , полученная таким образом, не удовлетворяет условиям нормировки. Чтобы ее обеспечить, наложим на функционал дополнительные ограничения, обусловленные, во-первых, нормировкой вероятности  $\varphi$  и, во-вторых, сохранением длины всех петель после реза

$$\int_0^\infty \varphi(n) dn = 1 \quad (24a)$$

$$p \int_0^\infty n \varphi(n) dn = N \quad (24b)$$

Вариационный принцип для системы со связями (24) определяется вариацией нового функционала, содержащего множители Лагранжа  $\gamma$  и  $\mu$  [11]

$$\frac{\delta}{\delta \varphi} \left( \int_0^\infty dn [-\varphi(n) \ln \varphi(n) - \varphi(n) \epsilon(n) + \gamma \varphi(n) + \mu n \varphi(n)] \right) = 0, \quad (25)$$

где  $\mu$  – аналог химического потенциала большого канонического ансамбля введен для сохранения нормировки (24b). Уравнения (24) и (25) имеют решение

$$\varphi(n) = Z^{-1} \frac{\exp(-\mu n)}{(1+\alpha n)^{\gamma}}, \quad (26)$$

где

$$Z = \int_0^\infty dn \exp(-\mu n) / (1+\alpha n)^{\gamma} = (\alpha p / 2\pi N)^{1/\gamma} \quad (27a)$$

$$\mu = \frac{p}{2N} = \frac{1}{2\langle n \rangle} \quad (27b)$$

При выводе формулы (27b) использовано выражение (10). Отсюда следует, что характерная длина обрезания функции распределения по длинам порядка среднего радиуса клубка  $\langle n \rangle \approx \sqrt[3]{N}$  при сечении его плоскостью вблизи центра  $h \leq \sqrt[3]{N}$ . С увеличением расстояния  $h$  режущей поверхности от центра клубка средний размер цепи  $\langle n \rangle$  растет экспоненциально быстро из-за резкого уменьшения числа точек сечения  $p$ . Броуновская траектория в этом случае находится преимущественно по одну сторону плоскости. В континуальном пределе ( $h \rightarrow \infty$ ,  $n \rightarrow \infty$ ,  $p \geq 1$ ) имеем

$$\langle n \rangle \approx \sqrt[3]{N} \exp(h^2/2N) \quad (28)$$

Применение принципа максимума энтропии для набора независимых петель позволяет рассмотреть более общую задачу о сечении макромолекулы двумя параллельными плоскостями.

**Сечение макромолекулы двумя плоскостями.** Можно предположить, что здесь функциональная зависимость для распределения длин петель имеет форму, аналогичную полученной в предыдущей части

$$\varphi(n) = Z^{-1} \exp(-\epsilon(n) - \mu n), \quad (29)$$

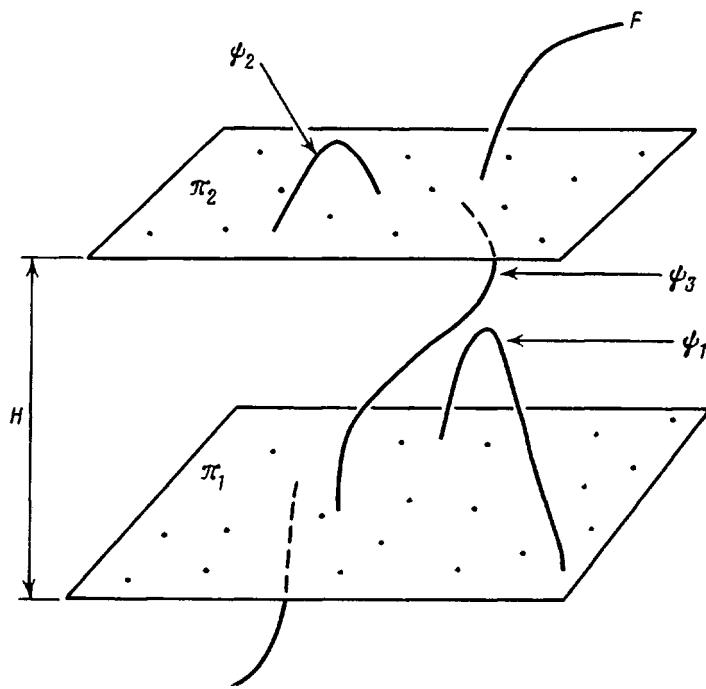


Рис. 2. Три типичных отрезка цепи при сечении его двумя плоскостями  $\pi_1$  и  $\pi_2$ . Функции распределения по длинам отрезков –  $\varphi_j$ . От остальных отрезков показаны лишь точки сечения

при этом конкретизируются величины  $\mu$  и  $Z$  как функции от  $N$  и геометрических параметров.

Характерные виды петель для данного случая показаны на рис. 2. Как и в задаче с одной плоскостью полагаем, что хвосты не дают существенного вклада в полную длину цепи. По существу, это условие означает, что имеется большое число точек сечения  $p_1$  и  $p_2$  макромолекулы плоскостями  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ .

$$p_i = N \exp(-2N) I_{h_i}(2N), \quad (30)$$

где  $h_i$  – расстояние от точки 0 до плоскости  $\pi_i$ ,  $i=1, 2$ . Обозначим через  $\varphi_1(n)$  и  $\varphi_2(n)$  функции распределения по длинам петель, оба конца которых лежат на плоскостях  $\pi_1$  и  $\pi_2$  соответственно, а через  $\varphi_3(n)$  функции распределения для отрезков, концы которых лежат на разных плоскостях. Для трех рассматриваемых отрезков макромолекулы условие нормировки для  $\varphi_i(n)$  есть

$$N(\{\varphi_i\}) = N_1 + N_2 + N_3 = 1 \quad (31a)$$

$$N_i = \int_0^{\infty} \varphi_i(n) dn \quad (31b)$$

С точностью до постоянных множителей  $Z_i^{-1}$  вид функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ дается формулой (26), а для  $\varphi_3$  – формулой (4)

$$\varphi_3(n) = Z_3^{-1} (H/n) \exp(-2n) I_h(2n) = Z_3^{-1} \exp(-\varepsilon_3(n)), \quad (32)$$

где  $H$  – расстояние между плоскостями, и  $\epsilon_i$  определяется вторым равенством.

Полная длина макромолекулы  $N$  накладывает второе ограничение, которому должны удовлетворять  $\varphi_j$ . Вычислим вначале число отрезков  $p_3$ , концы которых лежат на разных плоскостях

$$p_3 = p_1 N_3 \quad (33)$$

Здесь  $p_1$  есть число меток, стартовавших с  $\pi_1$ , а  $N_3$  – вероятность достижения меткой плоскости  $\pi_2$ . Обозначим далее через  $\langle n_j \rangle$  среднюю длину отрезка типа  $j$

$$\langle n_j \rangle = \int_0^{\infty} n \varphi_j(n) dn, \quad j=1, 2, 3 \quad (34)$$

Тогда полная длина  $N$  складывается из следующих частей:

$$P(\{\varphi_j\}) = (p_1 - p_3) \langle n_1 \rangle + p_3 \langle n_3 \rangle + (p_2 - p_3) \langle n_2 \rangle = N, \quad (35)$$

где  $(p_j - p_3)$  – число отрезков, оба конца которых лежат на плоскости  $\pi_j$ , ( $j=1, 2$ ). Принцип максимума энтропии принимает вид

$$\delta \left[ \sum_{j=1}^3 \int_0^{\infty} dn (-\varphi_j(n) \ln \varphi_j(n) - \varphi_j(n) \epsilon_j(n)) + \gamma N(\{\varphi_j\}) - \mu P(\{\varphi_j\}) \right] = 0, \quad (36)$$

причем  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  варьируются независимо. Вычислив вариацию по  $\varphi_3$  и приравнивая ее нулю, получим искомую зависимость

$$\varphi_3(n) = Z_3^{-1} \exp(-\epsilon_3(n) - \mu_3 n), \quad (37)$$

где

$$\mu_3 = \mu p_1 N_3, \text{ и } Z_3^{-1} = \exp\{-1 + \gamma + p_1(-\mu \langle n_1 \rangle + \mu \langle n_3 \rangle - \langle n_2 \rangle)\}$$

Аналогичные формулы получаются для  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Для определения постоянных  $\gamma$  и  $\mu$  следует использовать уравнения (34a), (35), а величины  $N_j$ ,  $\langle n_j \rangle$  должны находиться из условия самосогласования, подставляя оптимальные решения  $\varphi_j$  в уравнения (31б) и (34).

При сечении плоскостью макромолекула «разбивается» на множество петель. Длины отсекаемых отрезков образуют некоторую (искомую) статистику, для нахождения которой требуется проследить за всей первоначально цельной траекторией макромолекулы, разбив ее на участки-петли, и усреднить по случайным положениям точек реза. В пределе длинных макромолекул ( $N \rightarrow \infty$ ) проведено усреднение и показано, что совместная функция распределения длин всех петель  $\Phi(\{n\})$  – факторизуется, как если бы все петли были независимы и не связаны в общую цепь. Функция распределения длин отдельной петли  $\varphi(n)$  выражается через функции Бесселя. В приложениях удобнее аппроксимировать ответ, сохранив асимптотики решения  $\varphi(n) \approx (1 + \alpha n)^{-\frac{1}{2}}$ ,  $\alpha = (\frac{8}{3})^{\frac{1}{2}} \pi$  при  $n \rightarrow \infty$  и  $n \rightarrow 0$ .

Петли со степенной статистикой  $\varphi(n)$  для  $n \gg 1$  обладают свойством самоподобия: более мелкие отрезки на своих масштабах имеют ту же статистику, что и более крупные на своих. Это свойство должно нарушаться при больших  $n$ , поскольку в пределе  $n > N$  петель вообще нет.

Для корректировки  $\varphi$  проведена аналогия настоящей задачи с задачей вычисления функции распределения чисел частиц по энергетическим уровням в идеальном газе. В последнем случае  $n$  играет роль чисел заполнения, а номер петли (все петли упорядочены) – уровня энергии. Ограничение на полное число частиц в термодинамике учитывается с помощью введения большого канонического ансамбля и наложения соответ-

ствующего условия нормировки при поиске минимума свободной энергии  $F$ . В нашем случае энергетических величин нет, однако можно применить тождественную для принципа  $\min(F)$  формулировку на основе принципа максимума информационной энтропии [10, 11]. В результате скорректированная  $\varphi$ , приобретает экспоненциальное затухание

$$\varphi(n) \approx (1+\alpha n)^{-\gamma} \exp\left(-\frac{n}{2\langle n \rangle}\right), \text{ где среднее число сегментов в петле}$$

$\langle n \rangle \approx \sqrt{N} \exp(h^2/2NA^2)$  где ( $A = a/\sqrt{6}$ ), для сечений, удаленных на расстояния от центра клубка макромолекулы, меньших  $AV\sqrt{N}$ .

Используя условие независимости длин разных петель и применяя к макромолекуле принцип максимума энтропии, поставлена более общая задача о сечении макромолекулы двумя параллельными плоскостями. В этом случае сохраняется функциональная форма  $\varphi(n)$  (типа канонического распределения многочастичной системы), однако изменяются выражения для «энергий» разных типов петель, а множители Лагранжа зависят от  $N$  и геометрических параметров.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Лаплас-изображение для вероятности первого прохождения, согласно уравнению (2) текста, равно

$$\hat{\Phi}(r_1 \rightarrow r_2; \omega) = g^{3d}(r_1 \rightarrow r_2; \omega) / g^{3d}(r_2 \rightarrow r_2; \omega), \text{ причем } r_1 \neq r_2.$$

Для трансляционно-инвариантной системы  $g^{3d}(r_2 \rightarrow r_2; \omega)$  не зависит от  $r_2$  и ее в дальнейшем аппроксимируем выражением [12]

$$g^{3d}(0; \omega) = 2/[\omega + 6 + \sqrt{\omega(\omega+12)}]$$

Используя для функции Грина разложение в ряд Фурье, получим

$$\hat{\Phi}(r_1 \rightarrow r_2; \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{x}} \frac{\exp(i\mathbf{x} \cdot \{r_1 - r_2\})}{g^{3d}(0; \omega) \{\omega + D(\mathbf{x})\}},$$

где  $D(\mathbf{x}) = 3 - \cos(x_x) - \cos(x_y) - \cos(x_z)$ . Заменив суммирование по  $\mathbf{x}$  интегрированием (в пределе  $\Omega \rightarrow \infty$ ), приходим к формуле (13) текста.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howard R. E., Hu E. L., Jackel L. D. // IEEE Trans. Electron Devices. 1981. V. ED-28. № 11. P. 1378.
2. Wai M., Hodiioannou G., Stein R. S. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1981. V. 26. № 3. P. 328.
3. De Gennes P. G. // Scaling Concepts in Polymer Physics. N. Y., 1979.
4. Weiss G. H., Rubin R. J. // Advances in Chem. Phys. 1983. V. 52. P. 36.
5. Lycklema J. N. // Fractals in Physics / Ed. by Pietronero L., Tosatti E. Amsterdam, 1986. Ch. 3.
6. Shlesinger T. M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 11. P. 4813.
7. van Kampen N. G. // Stochastic Processes in Physics and Chemistry. Amsterdam, 1981.
8. Abramowitz M., Stegun I. A. // Handbook of Mathematical Functions. N. Y., 1970.
9. Mandelbrot B. B. // The Fractal Geometry of Nature. San Francisco, 1982.
10. Shannon C. E. // Bell Syst. Tech. J. 1948. V. 27. № 3. P. 379.
11. Jaynes E. T. // Papers on Probabilities, Statistics and Statistical Physics / Ed. by Rosenkrantz R. D. Dordrecht, 1983.
12. Odagaki T., Lax M. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 9. P. 5284.

Институт структурной макрокинетики  
Российской академии наук,  
Черноголовка

Поступила в редакции  
06.08.91

B. I. Golikov, M. G. Rudavets

STATISTICS OF THE RUNS LENGTH DISTRIBUTION  
FOR THE CLEAVED MACROMOLECULE

S u m m a r y

The section by planes of a macromolecule of unperturbed dimensions is described. On the base of analysis of the first path of the diffusional process and of the principle of the informational entropy maximum the distribution function for the polymer chain runs lengths was derived:  $\Psi(n) \approx (1 + \alpha n)^{-\frac{1}{2}}$   $\exp(-n/2\langle n \rangle)$ , where the average number of segments in a run  $\langle n \rangle \approx \sqrt{N} \exp(h^2/2N)$ ,  $h$  is the distance of the section plane (in  $a/6$  unities, where  $a$  is the length of the Kuhn segment) from the macromolecule coil centre. The method was applied to derive the distribution function for run length obtained as a result of cleaving of a macromolecule with two parallel planes.