

УДК 541.64.539.199

## МОДЕЛЬ ФЕЙНМАНА И КОНТИНУАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ФИЗИКЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 1993 г. А. Ф. Клинских

*Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки  
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1*

Поступила в редакцию 20.01.93 г.

Для макромолекулы с объемными взаимодействиями развита континуальная модель, позволяющая провести аналитический расчет величин, характеризующих как изолированную макромолекулу (свободную энергию цепи, коэффициент набухания), так и взаимодействие ее с внешними полями (функцию отклика, динамический структурный фактор). В основу модели положен вариационный принцип для свободной энергии, в качестве нулевого приближения выбран континуальный интеграл модели Фейнмана полярона в твердом теле.

### ВВЕДЕНИЕ

Макромолекула представляет собой систему сильновзаимодействующих частиц – повторяющихся звеньев, связанных ковалентными связями в длинные цепи, и в этом смысле описание свойств макромолекул есть задача многих тел. Поэтому неудивительно то большое внимание к физике макромолекул как к объекту применения современных методов исследования многочастичных систем [1 - 5]. Очевидно, что прямое нахождение статистической суммы макромолекулы, определяющей равновесные свойства, связано с большими вычислительными трудностями, как и для любой многочастичной системы.

При анализе рассматриваемой системы необходимо учитывать взаимодействие как соседних, так и удаленных вдоль цепи звеньев (объемные взаимодействия), физической причиной которых является конечный ван-дер-ваальсов радиус звеньев, а также невозможность самопересечений (топологические ограничения). С учетом отмеченных факторов можно объяснить ряд экспериментально наблюдаемых явлений, связанных с эффектом исключенного объема [1, 2, 5, 15, 16].

Теоретический анализ эффектов исключенного объема проводится с использованием вирального разложения (теория возмущений по параметру исключенного объема) [1, 2, 6], приближения Флори типа самосогласованного поля [1], методов ренормализационной группы [1, 7], а также результатов численных расчетов [1]. Машинный анализ чаще всего выполняется в континуальном приближении, которое основано на аналогии между конформацией цепи и траекторией случайного блуждания. При этом определяют свободную энергию цепи, функцию отклика, задающую реакцию макромолекулы на

внешние воздействия, относительное изменение среднеквадратичного расстояния между концами цепи и другие величины.

Нахождение всех этих характеристик, легко проводимое для идеальной фантомной цепи, т.е. в отсутствие эффектов исключенного объема, настолько же сложное, что в общем случае на большие вычислительные трудности. Поэтому принципиальный интерес представляют модели, позволяющие провести аналитический расчет параметров макромолекулярной цепи с учетом объемных взаимодействий и топологических ограничений.

Цель настоящей работы – описание свойств макромолекулы с учетом эффектов исключенного объема в рамках модели Фейнмана.

### 1. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦЕЛЬ В КОНТИНУАЛЬНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Статистическая сумма изолированной макромолекулы длины  $L$  в континуальном приближении имеет вид функционального интеграла [1, 3, 5, 17, 18]

$$Z = \int d\mathbf{r}(0) \int D[\mathbf{r}] \exp(-\sigma[\mathbf{r}]), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}(0)}{\partial s} = \frac{\partial \mathbf{r}(L)}{\partial s}.$$

Границные условия соответствуют свободным концам цепи. Величина безразмерного действия  $\sigma[\mathbf{r}]$  в общем случае равна

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ext} + \sigma_{int} + \sigma_t, \quad (1.2)$$

где

$$\sigma_0 = (3/2a) \int_0^L \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial s'} \right)^2 ds' \quad (1.3)$$

соответствует свободному блужданию,

$$\sigma_{\text{ext}} = (aT)^{-1} \int_0^L U_{\text{ext}}(\mathbf{r}(s')) ds' \quad (1.4)$$

отвечает действию внешнего потенциала  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ,

$$\sigma_{\text{int}} = (2Ta^2)^{-1} \iint_0^L ds ds' U(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')) \quad (1.5)$$

учитывает объемные взаимодействия звеньев цепи, а  $\sigma_{\text{int}}$  – влияние пересечений цепи;  $T$  – температура в энергетических единицах,  $a$  – длина звена. Свободная энергия  $\mathcal{F}$ , равная

$$\mathcal{F} = -T \ln Z, \quad (1.6)$$

определяет равновесные термодинамические свойства макромолекулы. Процессы рассеяния света и частиц (например, электронов) характеризуются функцией отклика

$$H(\mathbf{k}; s, s') = \langle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s'))] \rangle, \quad (1.7)$$

где  $\langle \dots \rangle$  – усреднение, определяемое соотношением

$$\langle G \rangle = \int d\mathbf{r}(0) \int D[\mathbf{r}] \exp(-\sigma) G, \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}(0)}{\partial s} = \frac{\partial \mathbf{r}(L)}{\partial s}.$$

Важной величиной является также коэффициент набухания

$$\alpha^2 = R^2 / R_0^2, \quad (1.9)$$

равный отношению квадратов радиусов реальной  $R^2$  и идеальной цепей

$$R_0^2 = N a^2 \quad (1.10)$$

( $N = L/a$  – число звеньев в цепи).

Трудность аналитического расчета этих величин состоит в отсутствии замкнутого результата для континуального интеграла (1.1). Если взаимодействие между звеньями цепи можно рассматривать как возмущение, то для оценки интеграла применимо виримальное разложение, аналогичное разложению по степеням плотности в теории неидеальных газов. Так, для коэффициента набухания имеет место выражение [6]

$$\alpha^2 = 1 + [\langle r^2 f(r) \rangle - \langle r^2 \rangle \langle f(r) \rangle] / 2Na^2, \quad (1.11)$$

где  $f(r) = \exp(\phi(r)/T) - 1$  – функция Майера, определяемая потенциалом взаимодействия между звеньями  $\phi(r)$ , и  $\langle \dots \rangle$  в данном случае означает усреднение с функцией распределения

$$P(r) = (3/2\pi R_0^2)^{3/2} \exp(-3r^2/2R_0^2). \quad (1.12)$$

В модели “жемчужного ожерелья”, когда макромолекула представляет собой набор жестких сфер радиуса  $b$  с постоянной длиной связи  $a$ , имеем

$$\alpha^2 = 1 + (3N/2\pi)^{1/2} (b/a)^3. \quad (1.13)$$

По порядку величины  $b/a \sim 0.5$ , поэтому разложение справедливо лишь при малых  $N \leq 10^2$ , хотя реально  $N \sim 10^4 - 10^5$ . Практическая значимость разложения (1.11) невелика, хотя его можно пытаться улучшить, если использовать вместо функции Майера прямую корреляционную функцию в приближении Перкуса–Йевика для твердых шаров [3]. Однако и в этом случае получаем лишь ряд, аналогичный ряду в теории возмущений

$$\tilde{\alpha}^2 = \alpha^2 (1 - 2y) / (1 - y)^4 \approx \alpha^2 (1 + 2y), \quad (1.14)$$

где  $y = (b/a)^3 N^{-1/2}$  – коэффициент упаковки и  $y \ll 1$  при  $N \gg 1$ .

Таким образом, адекватное описание макромолекул с числом звеньев  $N \geq 10^2$  возможно лишь вне рамок теории возмущений по параметру, определяемому потенциалом взаимодействия между сегментами. С этой целью применим вариационный метод. Отметим, что в качестве нулевого приближения удобен функциональный интеграл фейнмановской модели полярона в твердом теле, явный вид для которого известен [8, 9]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

## 2. МОДЕЛЬ ФЕЙНМАНА

При вариационном решении выбирается пробное действие  $\sigma_0[\mathbf{r}]$  с потенциалом взаимодействия сегментов (модель Фейнмана) [8, 9]

$$U_0(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')) = C (\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s'))^2 \times \exp(-W|s - s'|) \quad (2.1)$$

и вариационные параметры  $C$  и  $W$  определяются из условия минимума свободной энергии (вариационный принцип)

$$\mathcal{F} \leq -T \ln Z_0 + T \langle \sigma - \sigma_0 \rangle_0. \quad (2.2)$$

Усреднение  $\langle \dots \rangle_0$  выполняется с функцией  $\exp(-\sigma_0)$ . Величина  $Z_0$  равна

$$Z_0 = (Z_{0x})^3, \quad (2.3)$$

где

$$Z_{0x} = \int dx(0) \int D[x] \exp(-\sigma_0[x]), \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial x(0)}{\partial s} = \frac{\partial x(L)}{\partial s}$$

и

$$\sigma_0[x] = (3/2a) \int_0^L \left( \frac{\partial x}{\partial s} \right)^2 ds + (C/2Ta^2) \times \iint_0^L \iint ds ds' (x(s) - x(s'))^2 \exp(-W|s - s'|) + (2.5)$$

$$+ (Q/2a) \int_0^L x^2(s') ds'.$$

В дальнейшем топологические ограничения учитывать не будем, а внешний потенциал (1.4) выберем в виде [14]

$$U_{\text{ext}} = TQar^2/2, \quad (2.6)$$

отвечающем гармоническому приближению при описании макромолекулы в некоторой среде ( $Q$  – феноменологический параметр, определяющий величину взаимодействия). Заметим, что модификация выражения (2.6) позволяет в данном подходе учесть и топологические эффекты. Оказывается, что для потенциала (2.6) возможен аналитический расчет континуального интеграла (1.1).

Ввиду условия

$$\frac{dx(0)}{ds} = \frac{dx(L)}{ds} \quad (2.7)$$

траектория имеет вид

$$x(s) = x(0) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(\pi ns/L). \quad (2.8)$$

Замена переменных

$$D[x] \longrightarrow D[a_n]J_n, \quad (2.9)$$

где якобиан преобразования равен

$$J_n = (9/8)^{1/2} n/La, \quad (2.10)$$

дает

$$Z_{0x} = \int dx(0) \prod_{n=1}^{\infty} J_n (\pi/A_n)^{1/2} = \int dx(0) \times \\ \times (3/2\pi La)^{1/2} [W \exp(-WL + VL) \times \\ \times \operatorname{sh}(QL^2)/VQL^2]^{-1/2}, \quad (2.11)$$

при этом

$$A_n = (3\pi^2 n^2/4aL) \times \\ \times \left[ 1 + QL^2/3 + 4C/3WaT \left( W^2 + \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2 \right) \right], \quad (2.12)$$

$$V^2 = W^2 + 4C/3WaT$$

и использовано условие

$$WL = WaN \gg 1, \quad (2.13)$$

что для макромолекул с  $N \geq 10^2$  не является сильным ограничением.

Используя выражение для функции отклика

$$H(\mathbf{k}; s, s') = \langle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s'))] \rangle_0 = \\ = \exp[-\mathbf{k}^2 g_F(s - s')] \quad (2.14)$$

для свободной энергии  $\mathcal{F}(V, W)$  получаем:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(V, W) \leq \text{const} + \mathcal{F}_{\text{int}} + (3/2)T \ln(W/V) + \\ + 3LT(V^2 - W^2)/4V + LT(V^2 - W^2) \times \\ \times \left[ 1 - V((\beta_2 - \beta_1)/\tilde{V}^2) \right]/4V + \\ + (3T/2) \ln \left[ \frac{\operatorname{sh}(QL^2)}{QL^2} \right], \end{aligned} \quad (2.15)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{int}} = (4a^2\pi^2)^{-1} L \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left( \frac{n+1}{2} \right)! \int_0^L d\tau \times \\ \times v_n(\tau) [g_F(\tau)]^{-n/2-3/2}; \end{aligned} \quad (2.16)$$

$\text{const}$  не зависит от параметров  $V, W, Q$ . Функция  $g_F(\tau)$  имеет вид

$$g_F(\tau) = (a/6) \sum_{j=1}^2 B_j (1 - \exp(-\beta_j |\tau|)) / \beta_j, \quad (2.17)$$

где

$$\beta_{1,2}^2 = (V^2 + Q/3 \mp \tilde{V}^2)/2, \quad (2.18)$$

$$B_1 = W^2/\tilde{V}^2 + 1/2 - V^2(1 + Q/3V^2)/2\tilde{V}^2 = \\ = 1 - B_2,$$

$$\tilde{V}^2 = V^2 [(1 + Q/3V^2)^2 - 4QW^2/3V^4]^{1/2}.$$

Функции  $v_n(\tau)$  – это коэффициенты разложения

$$U(k, \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v_n(\tau) k^n \quad (2.19)$$

furье-образа потенциала взаимодействия

$$U(k, \tau) = \int d\mathbf{r} \exp(-ik\mathbf{r}) U(\mathbf{r}(\tau)). \quad (2.20)$$

Наилучшие в вариационном смысле параметры  $V_0, W_0$  находятся в результате минимизации правой части соотношения (2.15). При выборе потенциала взаимодействия сегментов в виде

$$U(|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')|) \sim \exp(-\lambda |s - s'|/|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')|) \quad (2.21)$$

и при  $Q = 0$  формулы (2.15) – (2.20) сводятся к известным соотношениям фейнмановской модели полярона в твердом теле [8, 9].

Если справедлива теория возмущения, то (при  $Q = 0$ ) с точностью до второго порядка

$$V_0 = W_0(1 + \varepsilon) = W_0(1 + 2\gamma_2(W_0)/3W_0) \quad (2.22)$$

и

$$\mathcal{F} \leq \text{const} + T(\gamma_1 - \gamma_2^2(W_0)/3W_0), \quad (2.23)$$

где  $W_0$  есть решение трансцендентного уравнения

$$\frac{d}{dW} \ln \gamma_2(W) = W/2, \quad (2.24)$$

а величины  $\gamma_1, \gamma_2(W)$  имеют вид

$$\gamma_1 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^L \tilde{v}_n(\tau) d\tau, \quad \gamma_2(W) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^L \tilde{v}_n(\tau) f(\tau, W) d\tau, \quad (2.25)$$

где

$$f(\tau, W) = -a\tau/3 + a(1 - \exp(-\tau W))/3W,$$

$$\tilde{v}_n(\tau) = (v_n(\tau)/T) (a\tau/6)^{-n/2-5/2} \times$$

$$\times \frac{n+3}{2}! / 4\pi^2 a^2.$$

С определенными тем или иным способом величинами  $V$  и  $W$  (или  $C$  и  $W$ ) возможен аналитический расчет целого ряда параметров, характеризующих макромолекулу, с учетом объемных взаимодействий, что несомненно является привлекательной чертой модели Фейнмана.

### 3. ФУНКЦИЯ ОТКЛИКА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Функция отклика макромолекулы, равная [1, 5]

$$H(k) = N^{-2} \left\langle \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)) \right\rangle_0 =$$

$$= L^{-2} \int_0^L \int_0^L ds \int_0^L ds' \langle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s'))] \rangle_0 \quad (3.1)$$

определяется в экспериментах по упругому рассеянию. Модуль вектора рассеяния

$$k = |\mathbf{k}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (3.2)$$

зависит от угла рассеяния  $\theta$  и длины волны излучения  $\lambda$  (или дебройлевской волны для частицы). В отсутствие объемных взаимодействий и топологических ограничений функция отклика (или форм-фактор) гауссова клубка имеет вид (формула Дебая) [11]

$$H_0(k) = (2/x)[1 - (1 - \exp(-x))/x], \quad (3.3)$$

где

$$x = N(ka)^2/6. \quad (3.4)$$

В модели Фейнмана форм-фактор макромолекулы равен

$$H(k) = \sum_{n,m=0}^{\infty} c_{nm} H_0(x_{nm}). \quad (3.5)$$

Здесь

$$x_{nm} = k^2 L (n\beta_1 + m\beta_2),$$

$$c_{nm} = \left[ \left( \frac{B_1}{\beta_1} \right)^n \left( \frac{B_2}{\beta_2} \right)^m / n! m! \right] \times$$

$$\times \prod_{j=1}^2 \exp(-k^2 a B_j / 6\beta_j). \quad (3.6)$$

В этом случае получаем бесконечную сумму дебаевских форм-факторов. При  $k \rightarrow 0$  имеем

$$H(k) = H_0(k)|_{k \rightarrow 0} = 1 - x/3 =$$

$$= 1 - N(ka)^2/18, \quad (3.7)$$

что и должно быть, так как случай  $k \rightarrow 0$  соответствует длинноволновым флуктуациям; при этом эффекты объемных взаимодействий и топологических ограничений несущественны [1, 5].

В другом предельном случае малых длин волн и больших углов рассеяния, когда  $x_{nm} \gg 1$ , из формулы (3.5) для форм-фактора получаем

$$H(k) \approx 12V^2/W^2 N(ka)^2 = 12/N(ka\alpha)^2. \quad (3.8)$$

Величина  $\alpha$  есть коэффициент набухания в модели Фейнмана

$$\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / R_0^2 = W^2 / V^2. \quad (3.9)$$

Следует отметить, что в рамках модели функциональная зависимость форм-фактора от квадрата вектора рассеяния  $k^2$  является универсальной. Выбор потенциала взаимодействия сегментов  $U(r)$  приводит лишь к переопределению параметров модели  $V$  и  $W$ .

Фурье-образ форм-фактора есть парная корреляционная функция

$$h(r) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) H(\mathbf{k}), \quad (3.10)$$

которая определяет, например, величины коэффициентов переноса [1].

### 4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ

Величина свободной энергии в модели Фейнмана определяется значениями вариационных параметров  $V, W$  при заданном потенциале взаимодействия. Пусть функция  $v_n(\tau)$  имеет вид

$$v_n(\tau) = c_n \exp(-\lambda\tau) \quad (4.1)$$

с конечным экранированием  $\lambda^{-1}$  взаимодействия звеньев вдоль цепи. Собственно модели Фейнмана (2.21) соответствует выбор

$$c_n = -4\pi\gamma\delta_{n,-2}. \quad (4.2)$$

Тогда функции  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  равны

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \alpha_F/L = -(\gamma/2a^2T)(24/a\lambda)^{1/2}, \\ \gamma_2 &= \alpha_F L^{-1} \times\end{aligned}\quad (4.3)$$

$$\times [1 + 2(\lambda/W) - 2(\lambda/W)(1+W/\lambda)^{1/2}]$$

и вариационные параметры определяются из выражения (2.24)

$$W_0 = 3\lambda, \quad V_0 = 3\lambda(1 + 2\alpha_F/27\lambda L). \quad (4.4)$$

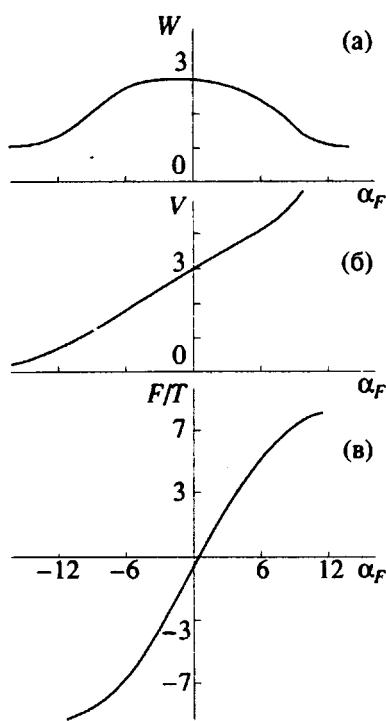
Свободная энергия при этом равна

$$\mathcal{F} \leq T(\alpha_F - \alpha_F^2/81\lambda L). \quad (4.5)$$

Параметр  $\alpha_F$  есть аналог параметра  $\alpha_0$  в модели полярона, причем по порядку величины  $\alpha_F \sim N$ , т.е. предельный случай  $N \gg 1$  соответствует пределу сильной связи модели полярона. По порядку величины  $W^{-1}$  и  $V^{-1}$  – длина экранирования вдоль цепи, определяемая потенциалом взаимодействия, и персистентная длина  $l_p$  соответственно. Это следует из соотношения

$$\begin{aligned}\langle \cos v(s) \rangle_0 &= \left\langle \left( \frac{dr}{ds} \right)_{L=0} \left( \frac{dr}{ds} \right)_{L=s=0} \right\rangle \equiv \\ &\equiv \exp(-sV)\end{aligned}\quad (4.6)$$

и определения персистентной длины [5]:  $\langle \cos v \rangle = \exp(-s/l_p)$ .



Зависимости параметров модели Фейнмана  $W$  (а),  $V$  (б) и свободной энергии  $\mathcal{F}$  (в) от величины  $\alpha_F$ .

Зависимость параметров модели  $V$ ,  $W$  и верхней границы свободной энергии  $\mathcal{F}$  от параметра  $\alpha_F$  в общем случае должны рассчитываться численно. При  $\lambda = 1$  и  $Q = 0$  качественный характер этих зависимостей показан на рисунке.

По величине параметра  $\gamma$ , определяемого величиной взаимодействия (4.1), находим значение параметра  $\alpha_F$  модели. Случай  $\alpha_F > 0$  соответствует коллапсу клубка (коэффициент набухания  $\alpha^2 < 1$ ) и  $\alpha_F < 0$  – набуханию ( $\alpha^2 > 1$ ). Величина  $|\alpha_F|$  определяет случаи сильной или слабой связи, т.е. возможность использовать теорию возмущений по параметру взаимодействия.

## 5. КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В МОДЕЛИ ФЕЙНМАНА

Под критическим поведением в физике макромолекул понимается зависимость величин, характеризующих макромолекулу, от параметра  $N^{-1}$  при  $N \rightarrow \infty$  (концепция скейлинга [1]). Критическое поведение макромолекулы с учетом объемных взаимодействий рассматривается, например, в рамках модели Гинзбурга–Ландау [4], что соответствует поведению вблизи гауссовой неподвижной точки [1, 4, 5]. В этой модели имеется один существенный параметр, т.е. один положительный показатель собственного значения линеаризованного оператора ренорм-группового преобразования.

Вблизи перехода клубок–глобула (“коллапс одиночной цепи”) [1, 5] критическое поведение соответствует трикритической точке, при этом имеется два существенных параметра. Физически различие указанных случаев заключается в том, что оказывается существенным учет не только парных локальных взаимодействий между мономерами (звеньями), как в модели Гинзбурга–Ландау, но и трехчастичных взаимодействий в цепи [1].

Рассмотрим теперь характер критического поведения в модели Фейнмана. Преобразование Каданова применительно к макромолекуле длины  $L = Na$  есть объединение  $g$  звеньев в субъединицы длиной  $a' = a(g)^{1/2}$  и новым эффективным взаимодействием [1, 5]. Параметры модели при таком преобразовании связаны соотношением

$$\left( \frac{C}{W} \right) = R_g \left( \frac{C}{W} \right), \quad (5.1)$$

где  $R_g$  – матрица преобразования, собственные значения которой определяют критическое поведение.

Для моделей, определяемых в континуальном приближении, удобнее процедура резкого обрезания [4]. Тогда преобразование Каданова  $L \rightarrow L/s$

есть усреднение по всем  $a_n$  из выражения (2.8), где  $n$  лежит в интервале

$$N/s < n < N \quad (5.2)$$

с весом

$$\begin{aligned} \exp(-\sigma^* [a_n]) &= \\ &= \prod_{i,n} \exp(-3\pi^2 n^2 a_n^{(i)2}/4aL), \end{aligned} \quad (5.3)$$

( $i = 1, 2, 3$  – это  $x, y, z$  координаты). Преобразованное действие находим из соотношения

$$\begin{aligned} \exp(-\sigma' - \Omega) &= \\ &= [\int \delta a \exp(-\sigma)] a_n^{(i)} \rightarrow s a_n^{(i)}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

где

$$\delta a = \prod_{i=1}^3 \prod_{N/s < n < N} D[a_n^{(i)}] J_n. \quad (5.5)$$

Равенство

$$\begin{aligned} \sigma' &= \sigma^* + \int \delta a (\sigma - \sigma^*) \times \\ &\times \exp(-\sigma^*) / \int \delta a \exp(-\sigma^*) \end{aligned} \quad (5.6)$$

представляет собой линеаризованное преобразование Каданова. Используя соотношение (5.1) и полагая для простоты  $Q = 0$ , для матрицы  $R_s$  получаем

$$R_s = \begin{pmatrix} s^2 & 0 \\ 0 & s \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Недиагональные элементы матрицы отсутствуют в пределе  $WL \gg 1$ . Наличие двух положительных показателей позволяет утверждать, что критическое поведение в модели Фейнмана соответствует поведению вблизи трикритической точки.

Заметим, что если использовать равенства

$$\alpha^2 = W^2/V^2, \quad l_p = V^{-1}, \quad (5.8)$$

связывающие коэффициенты набухания  $\alpha$  и персистентную длину  $l_p$  с параметрами модели, то соотношение (2.15) примет вид

$$\mathcal{F} \leq \Phi(\alpha, l_p). \quad (5.9)$$

Тогда условие  $\partial\Phi/\partial\alpha = 0$  является аналогом соотношений Флори [5], связывающих коэффициент набухания  $\alpha$  с параметрами взаимодействия и используемых при анализе критического поведения макромолекул.

## 6. ДИНАМИКА В МОДЕЛИ ФЕЙНМАНА

Целью теоретического описания динамики макромолекулы является нахождение динамического структурного фактора

$$S(\mathbf{k}, t) = S_0(\mathbf{k}, t) S_i(\mathbf{k}, t), \quad (6.1)$$

который можно представить в виде произведения фактора  $S_0(\mathbf{k}, t)$ , обусловленного движением центра масс, и

$$S_i(\mathbf{k}, t) = L^{-1} \int_0^L ds \int_0^L ds' \{ (\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}(s, t) - \mathbf{r}(s', 0))] \}_c, \quad (6.2)$$

определенного внутримолекулярными движениями; усреднение проводится по реализациям стохастических переменных и по начальным при  $t = 0$  конформациям цепи с весом  $\exp(-\sigma)$ .

Динамическое уравнение для  $\mathbf{r}(s, t)$  – это аналог уравнения Ландау–Халатникова [10, 12]

$$\frac{d\mathbf{r}(s, t)}{dt} = -D \frac{\delta \ln P([\mathbf{r}])}{\delta \mathbf{r}} + \mathbf{v}_c(s, t). \quad (6.3)$$

$\delta/\delta\mathbf{r}$  представляет собой функциональную производную.

$$P([\mathbf{r}]) = \exp(-\sigma[\mathbf{r}]) Z^{-1} \quad (6.4)$$

определяет вероятность найти конформацию  $\mathbf{r}$ ;  $D$  – коэффициент затухания, равный, как будет далее ясно, коэффициенту диффузии звена в среде;  $\mathbf{v}_c(s, t)$  – скорость, обусловленная действием стохастической силы, статистические свойства которой определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \{\mathbf{v}_c\}_c &= 0, \quad \{\mathbf{v}_c(s, t) \mathbf{v}_c(s', t')\}_c = \\ &= 2\xi^{-1} T a \delta(s - s') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (6.5)$$

( $\dots$ )<sub>c</sub> – усреднение по реализациям силы,  $\xi$  – коэффициент трения при движении в среде).

Общий вид динамических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}(s, t)}{dt} &= \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) = -D \times \\ &\times \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial}{\partial s} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} \right) + \mathbf{v}_c(s, t) \end{aligned} \quad (6.6)$$

определяется безразмерной функцией Лагранжа  $\mathcal{L}$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\mathbf{r}, t, s) &= (3/2) \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial s} \right)^2 + Q \mathbf{r}^2 / 2 + \\ &+ (2aT)^{-1} \int_0^L ds' U(|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')|), \end{aligned} \quad (6.7)$$

которую можно получить из уравнения (1.2) с учетом явного вида  $\sigma[\mathbf{r}]$ . Взаимодействие звеньев через среду приводит к переопределению правой части уравнения (6.7)

$$V_\alpha(\mathbf{r}) \rightarrow \sum_\beta \int G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')) V_\beta(\mathbf{r}(s')) ds'. \quad (6.8)$$

Здесь  $\alpha, \beta = x, y, z$ ;  $G$  – функция отклика. Отметим, что когда возмущение среды при движении звена

учитывается в гидродинамическом приближении,  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  определяется тензором Озеана [13]

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = (3/4r)(\delta_{\alpha\beta} + (\mathbf{r}/r)_\alpha(\mathbf{r}/r)_\beta). \quad (6.9)$$

В приближении предварительного усреднения [5] имеем

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rightarrow \langle G \rangle \equiv G(s - s'), \quad (6.10)$$

где усреднение осуществляется с равновесной функцией распределения  $P([\mathbf{r}])$ . Теперь уравнение (6.7) принимает вид

$$\frac{\partial \mathbf{r}(s, t)}{\partial t} = D \int_0^L ds' G(s - s') \times \left\{ 3 \frac{\partial^2 \mathbf{r}(s', t)}{\partial s'^2} - (2Ta)^{-1} \int_0^L ds'' \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}(s'')} - Q \mathbf{r}(s') \right\} + \mathbf{V}_c(s, t), \quad (6.11)$$

где

$$\mathbf{V}_c(s, t) = \int_0^L ds' G(s - s') \mathbf{v}_c(s', t). \quad (6.12)$$

Динамика в рамках той или иной модели определяется ядром  $G(s - s')$ . В модели Рауза

$$G_R(s - s') = \delta(s - s'), \quad (6.13)$$

в модели Зимма

$$G_Z(s - s') = (6/\pi a)^{1/2} |s - s'|^{-1/2}, \quad (6.14)$$

в модели Фейнмана

$$G_F(s - s') = [\pi g_F(|s - s'|)]^{-1/2}, \quad (6.15)$$

где  $g_F(|\tau|)$  определена согласно формуле (2.17)

$$g_F(|\tau|) = (a/6) \sum_{j=1}^2 (B_j/\beta_j) (1 - \exp(-\beta_j|\tau|)).$$

Рассмотрим динамику макромолекулы в модели Фейнмана, т.е. при выборе  $U(\mathbf{r})$  в соотношении (2.1), в пределе  $N \rightarrow \infty$ . Тогда имеем

$$\frac{\partial \mathbf{r}(s, t)}{\partial t} = 3D \int_0^\infty ds' G_F(s - s') \times \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{r}(s', t)}{\partial s'^2} - q_0^2 \mathbf{r}(s', t) \right] + \mathbf{V}_c(s, t), \quad (6.16)$$

где

$$q_0^2 = (1/3) [Q + 3(V^2 - W^2)/4]. \quad (6.17)$$

Решаем уравнение (6.16), используя косинус-преобразование Фурье

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(s, t) &= (2/\pi) \int_0^\infty \cos(qs) \mathbf{r}(q, t) dq, \\ \mathbf{r}(q, t) &= \int_0^\infty \cos(qs) \mathbf{r}(s, t) ds. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Получаем

$$\frac{\partial \mathbf{r}(q, t)}{\partial t} = -\frac{\mathbf{r}(q, t)}{\tau(q)} + \mathbf{V}_c(q, t), \quad (6.19)$$

где

$$\tau(q) = [3DG_F(q)(q^2 + q_0^2)]^{-1} \quad (6.20)$$

есть обобщенное время релаксации с учетом объемных взаимодействий и взаимодействия звеньев через среду. Статистические свойства  $\mathbf{V}_c(q, t)$  определяются соотношениями

$$\{\mathbf{V}_c(q, t)\mathbf{V}_c(q', t')\}_c = G_F^2(q)\pi Ta\xi^{-1}\delta(t - t') \times \delta(q - q'), \quad (6.21)$$

где

$$\begin{aligned} G_F(q) &= \int_0^\infty \cos(q\tau) G_F(\tau) d\tau = (3/2a\beta_1 B_1)^{1/2} \times \\ &\times \sum_{k=0}^\infty \sum_{n=0}^k (-1)^n (B_2\beta_1/B_1\beta_2)^k [\Gamma(b)/(\Gamma(a+b) + \\ &+ \Gamma(b^*)/\Gamma(a+b^*))]/(n!(k-n)!), \\ &a = 1/2 - k, \quad b = (n\beta_2 - iq)/\beta_1 \end{aligned} \quad (6.22)$$

( $\Gamma(z)$  – гамма-функция, величина  $b^*$  комплексно сопряжена  $b$ ). В модели Рауза

$$G_R(q) = 1, \quad (6.23)$$

в модели Зимма

$$G_Z(q) = G_F(q)|_{\beta_1 \rightarrow 0, q_0 \rightarrow 0} = (3/aq)^{1/2}. \quad (6.24)$$

Проводя усреднение по конформациям, получаем для динамического структурного фактора

$$S_i(\mathbf{k}, t) = \exp[-k^2 H(s, s'; t)], \quad (6.25)$$

где

$$H(s, s'; t) = J(s, s; 2t) + J(s', s'; 0) - 2J(s, s'; t). \quad (6.26)$$

Функция  $J(s, s'; t)$  имеет вид

$$\begin{aligned} J(s, s'; t) &= (a/3\pi) \sum_{i=1}^2 \int_0^\infty dq \cos(qs) \cos(qs') \times \\ &\times \frac{B_i}{\beta_i^2 + q^2} e^{-t/\tau}. \end{aligned} \quad (6.27)$$

При  $t = 0$  интеграл равен

$$J(s, s'; 0) = (a/12) \sum_{i=1}^2 (B_i/\beta_i) (e^{-\beta_i|s-s'|} + e^{-\beta_i(s+s')}). \quad (6.28)$$

При  $t \gg \tau$  для оценки интеграла можно применить метод стационарной фазы

$$J(s, s'; 0) = (a/3\pi) \sum_{i=1}^2 \tilde{B}_i / (\beta_i^2 + q_i^2), \quad (6.29)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{B}_i &= B_i \exp(-t/\tau(q_i)) + q_i |s + (-1)^i s'| \times \\ &\times \left[ 2\pi t \frac{d^2}{dq^2} \tau^{-1}(q_i) \right]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Величины  $q_i$  есть решения уравнения

$$\frac{d}{dq} \tau^{-1}(q_i) = t^{-1} |s + (-1)^i s'|, \quad i = 1, 2. \quad (6.31)$$

Важность полученного результата заключается в том, что для макромолекулы, движущейся в среде, с учетом объемных взаимодействий получен явный вид динамического структурного фактора.

Аналогично получаем для фактора  $S_0(\mathbf{k}, t)$

$$S_0(\mathbf{k}, t) = \exp(-k^2 D_{ef} t), \quad (6.32)$$

описывающего диффузию с эффективным коэффициентом

$$\begin{aligned} D_{ef} &= D(2a/L^2 \pi) \int_0^L \int_0^L \int_0^\infty dq G_F^2(q) \times \\ &\times \cos(qs) \cos(qs'). \end{aligned} \quad (6.33)$$

Формула (6.33) правильно отражает известные скейлинговые соотношения для моделей Рауза  $D_{ef} \sim DN^{-1}$  и Зимма  $D_{ef} \sim DN^{-1/2}$ .

Для сравнения с динамикой в приближении релаксационных мод следует использовать замену

$$q \rightarrow \pi p/L \quad (6.34)$$

( $p$  – номер моды). Тогда для времени релаксации  $p$ -й моды получаем

$$\tau_p^{-1} = 3D G_F(q) [(\pi p/L)^2 + q_0^2], \quad q = \pi p/L. \quad (6.35)$$

Этот результат позволяет проанализировать скейлинговое соотношение для времени релаксации

$$\tau \sim N^z, \quad (6.36)$$

где  $z$  – динамический показатель. Как следует из формул (6.23) - (6.35), для модели Рауза  $z = 2$ , что является отражением динамики вблизи гауссовой неподвижной точки с постоянным коэффициентом затухания [4]. Для модели Зимма имеем  $z = 3/2$ .

В модели Фейнмана имеется целый спектр показателей  $z$ . Это следует из явного вида  $G_F(q)$  и использования асимптотики гамма-функции

$$G_F(q) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(q) q^{k-1/2}. \quad (6.37)$$

Здесь  $c_k(q)$  есть плавная функция от  $q$ . Слагаемое  $k = 0$  приводит к модели Зимма, а в общем случае

$$z = 3/2 + k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.38)$$

т.е.  $z = 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ . В модели рептаций [1]  $z = 3$ , тогда как реально  $z \sim 3.4$ . Во всяком случае, вне рамок модели Зимма имеем  $z \geq 2.5$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена континуальная модель макромолекулы, в рамках которой исходя из парного потенциала взаимодействия звеньев цепи возможен последовательный теоретический расчет свободной энергии цепи, коэффициента набухания, функций отклика и динамического структурного фактора. Оценка параметров модели производится с использованием вариационного принципа для свободной энергии. В качестве нулевого приближения выбирается континуальный интеграл фейнмановской модели полярона в твердом теле.

Форм-фактор макромолекулы в этой модели есть бесконечная сумма дебаевских функций отклика. Результат для динамического структурного фактора учитывает эффекты объемных взаимодействий, а также взаимодействие звеньев через среду. Получено выражение для времени релаксации, обобщающее известные результаты моделей Рауза и Зимма.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
2. Лишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
4. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
6. Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973.
7. Гросберг А.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 2. С. 346.
8. Фейнман Р. Статистическая физика. М.: Мир, 1978.
9. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968.
10. Vilgis T.A., Voche F. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1988. V. 26. № 11. P. 2291.
11. Дебай П. Избранные труды. Л.: Наука, 1987.
12. Лишиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.

13. *Ландау Л.Д., Лишиниц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
14. *Heinrich G., Straube E.* // Polym. Bull. 1987. V. 17. P. 247.
15. *Покровский В.Н.* // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 5. С. 87.
16. *Алхимов В.И.* // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 9. С. 133.
17. *Edwards S.F.* // Proc. Phys. Soc. London. 1965. V. 85. P. 613.
18. *Duplantier B.* // J. Phys. France. 1986. V. 47. P. 569.

## Feynman Model and Continuum Approximation in Macromolecular Physics

A. F. Klinskikh

*State Agrarian University, ul. Michurina 1, Voronezh, 394087 Russia*

**Abstract** – A continuum model is developed for a macromolecule with volume interactions. This model allows one to evaluate analytically the parameters characterizing an isolated macromolecule (Gibbs energy and swelling ratio) and the interaction of this macromolecule with external fields (response function and dynamic form-factor). The model is based on the variational principle for Gibbs free energy. The path integral of the Feynman polaron model in a solid was used as the zero approximation for our model.