

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 12, с. 2065–2067

УДК 541.64:539.199

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ВАКУУМЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ЕЕ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ

© 1998 г. В. З. Ванькович

Научно-исследовательский институт шинной промышленности
105118 Москва, ул. Буракова, 27

Поступила в редакцию 14.10.97 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Задача рассмотрена в рамках классической модели "субцепей". Искомая функция пространственного распределения выражена через сумму функций распределения случайных величин, причем последние являются зависимыми, что вызвано условием неподвижности центра масс макромолекулы. Предложен математический метод, который позволяет выразить эти зависимые случайные величины через независимые случайные величины с известными функциями распределения. Полученный результат является строгим для примененной модели.

Рассмотрим линейную цепь в пространстве и будем считать, что она содержит N звеньев. Такую цепь можно моделировать цепочкой бусинок, соединенных гауссовыми пружинками; иначе говоря, разобьем макромолекулу на $2n$ одинаковых гауссовых субмолекул. Таким образом, каждая субмолекула будет содержать $k = N/2n$ звеньев. Примем также, что $N \gg 2n$, т.е. $k \gg 1$. Тогда расположение этой цепочки в пространстве удобно охарактеризовать следующим образом. Поскольку число субмолекул четное, следовательно, число бусинок нечетное, и средняя бусинка будет находиться точно в середине макромолекулы. Обозначим расстояние от точки О (центра тяжести макромолекулы) до средней бусинки r_0 . Отсчет бусинок, из соображений симметрии, удобно вести от средней бусинки в обе стороны. По одну сторону от r_0 векторы \mathbf{R}_i и \mathbf{r}_i , а по другую сторону векторы \mathbf{R}'_i и \mathbf{r}'_i (здесь \mathbf{R}_i и \mathbf{R}'_i – расстояние между соответствующими соседними бусинками, а \mathbf{r}_i и \mathbf{r}'_i – расстояние от соответствующей бусинки до центра тяжести, т.е. до точки О). Те-

перь можно записать для векторов \mathbf{r}_i и \mathbf{r}'_i (или их проекций) следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{R}_1 + \mathbf{r}_0 \\ &\vdots \\ \mathbf{r}_n &= \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{r}'_1 &= \mathbf{R}'_1 + \mathbf{r}_0 \\ &\vdots \\ \mathbf{r}'_n &= \sum_{i=1}^n \mathbf{R}'_i + \mathbf{r}_0 \end{aligned} \quad (1)$$

Запишем также условие неподвижности центра тяжести макромолекулы. Оно имеет вид

$$\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r}_n + \mathbf{r}'_1 + \dots + \mathbf{r}'_n = 0$$

Если сложить все уравнения системы (1) и вычесть из этой суммы уравнение, выражающее условие неподвижности центра тяжести, то получим

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (n-i+1)\mathbf{R}_i + \sum_{i=1}^n (n-i+1)\mathbf{R}'_i + \\ + (2n-1)\mathbf{r}_0 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Это уравнение записано для одной из проекций (x , y или z). Относительно полученного уравнения можно сказать, что, так как векторы R_i (R'_i) соединяют концы гауссовых субмолекул, эти векторы, а также каждая из их проекций, имеют статистически независимые друг от друга гауссовые распределения [1]. И поскольку мы интересуемся функцией распределения r_0 , можно рассматривать уравнение (2) как выражение случайной величины r_0 через сумму случайных величин R_i и R'_i . Здесь надо отметить, что случайные величины R_i и R'_i распределены так же, как и $-R_i$ и $-R'_i$ в силу симметрии их функций распределения. Поэтому уравнение (2) можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^n (iR_{n-i+1}) + \sum_{i=1}^n (iR'_{n-i+1}) = (2n-1)r_0 \quad (3)$$

С другой стороны, известно, что если случайные величины R_i и R'_i имеют гауссовское распределение (иначе – по нормальному закону), то их сумма распределена по нормальному закону [2]. Все эти случайные величины имеют сферически симметричные функции распределения, т.е. средние значения у них равны нулю. Следовательно, чтобы полностью определить функцию распределения r_0 , достаточно вычислить ее дисперсию. Дисперсия каждого из слагаемых в суммах, стоящих в левой части (3), вычисляется согласно теореме 2 ([3], с. 236). Это достаточно известный результат в нашем случае, так как корреляции между различными R_i равны нулю в силу их статистической независимости и все R_i распределены одинаково. Отсюда следует выражение для дисперсий левой и правой частей уравнения (3)

$$\sigma_1^2 2 \sum_{i=1}^n i^2 = (2n-1)^2 \sigma_0^2$$

Здесь σ_0^2 – искомая дисперсия, а σ_1^2 – дисперсия функции распределения расстояний между концами одной субмолекулы, равная [1]

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{3} \frac{N_1}{2n} b^2 \quad (4)$$

(N_1 – число сегментов Куна в исходной макромолекуле, а b – длина одного сегмента). Далее, используя формулу

$$\sum_{i=1}^n i^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6},$$

получим

$$\sigma_0^2 = \sigma_1^2 \Phi_n, \quad (5)$$

где

$$\Phi_n = \frac{n(n+1)(2n+1)}{3(2n-1)^2},$$

а σ_1^2 определяется формулой (4).

Отметим, что σ_0^2 в первом приближении не зависит от n (т.е. от числа разделения на субмолекулы). Зная функцию распределения для r_0 , можно записать функцию распределения для r_k и r'_k , используя соответствующие уравнения системы (1)

$$(2n-1)r_k = (2n-1) \sum_{i=1}^k R_i + (2n-1)r_0$$

Учитывая уравнение (2) и рассматривая r_k и R_i как случайные величины, имеем

$$(2n-1)r_k = (2n-1) \sum_{i=1}^k R_i + \sum_{i=1}^n (n-i+1)R_i + \sum_{i=1}^n (iR'_{n-i+1})$$

Для σ_k^2 – дисперсии функции распределения случайной величины r_k вычисления, аналогичные предыдущим, дают

$$\begin{aligned} \sigma_k^2 &= \sigma_1^2 \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1}{6} \times \\ &\times [(3n-1)3n(6n-1) + n(n+1)(2n+1) - (3n-k-1)(3n-k)(6n-2k-1) + (n-k)(n-k+1)(2n-2k+1)] \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, любая проекция вектора r_k имеет распределение плотности q_k (например, для r_{kx})

$$q_k(r_{kx}) = \frac{N_1}{2n} (2\pi\sigma_k^2)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{r_{kx}^2}{2\sigma_k^2}\right\} \quad (7)$$

Теперь найдем распределение $p(r^k)$ случайной величины r^k – расстояния k -й субмолекулы от центра тяжести

$$r^k = \sqrt{r_{kx}^2 + r_{ky}^2 + r_{kz}^2}$$

Обозначим

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{\sigma_k^2}} \sqrt{r_{kx}^2 + r_{ky}^2 + r_{kz}^2}$$

Тогда

$$r^k = \sqrt{\sigma_k^2} \xi$$

Следуя работе [2] и используя выражение (7), имеем, что функция распределения случайной величины ξ будет известным χ -распределением, и, следовательно, для r^k получим следующую функцию распределения:

$$p(r^k) = \frac{N_1 b^2}{2n} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r^2}{(\sigma_k^2)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_k^2}}, \quad (8)$$

где σ_k^2 определяется формулой (6).

Теперь запишем, как выражается $\rho(r)$ – результатирующая средняя плотность линейной полимерной цепи в вакууме относительно ее центра тяжести через $p(r^k)$:

$$\rho(r) = 2 \sum_{k=0}^n p(r^k) - p(r^0)$$

Для $n \gg 1$, пользуясь соотношениями (7) и (8) и переходя к непрерывному пределу посредством замены $k/n = x$, получим

$$\rho(r) = N_0 \int_0^1 \frac{r^2 \exp\left\{-\frac{18r^2}{N_1 b^2 (1 + 12x - 3x^2)}\right\}}{(1 + 12x - 3x^2)^{3/2}} dx, \quad (9)$$

где N_0 – нормировка по всему пространству,

$$N_0 = 3^4 \times 2^{7/2} (N_1 b^2 \pi)^{-3/2}$$

Таким образом, мы видим, что решение поставленной задачи – функции распределения $\rho(r)$ в уравнении (9) не зависит от числа разбиений.

Подчеркнем, что единица измерения здесь – сегмент Куна наблюдаемой макромолекулы, который зависит только от химической структуры макромолекулы.

В заключение следует сказать, что $\rho(r)$ является точным решением в рамках применимости принятой модели полимерной цепи. Необходимо также отметить следующее обстоятельство, характеризующее роль полученного результата (9). Если наблюдаемая макромолекула нейтральна (что и предполагается в настоящей работе), т.е. не несет на себе никаких зарядов, то формула (9) – это нижняя граница распределений, которые могут быть получены с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий между различными участками данной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Гнеденко Б.В. Курс теории вероятностей. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
- Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1967. Т. 1.

Spatial Distribution of the Average Density of a Linear Polymer Chain with Respect to Its Center of Gravity in Vacuum

V. Z. Van'kovich

Research Institute of Tyre Industry,
ul. Burakova 27, Moscow, 105118 Russia

Abstract—The problem in heading is treated within the framework of a classical “subchain” model. The unknown spatial distribution function is expressed through a sum of the distribution functions of random values, the latter being mutually dependent that is caused by the condition of immobility of the macromolecule center of gravity. A mathematical method is suggested that permits these dependent random values to be expressed via independent random values with known distribution functions. The result obtained is a rigorous solution for the model used.