

УДК 53:001.1:577.32

В. Ф. МОРОЗОВ, Е. Ш. МАМАСАХЛИСОВ, Д. М. МИНАСЯН,
 В. М. АСЛАНЯН

ПОСТРОЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ ЛИНЕЙНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Предложено построение статистической суммы линейной макромолекулярной цепи, включающее в себя процедуру конформационного анализа. На основе матричного подхода получено разложение статистической суммы по петлевым диаграммам линейной цепи.

Строгий статистико-физический подход к макромолекулярным системам включает в себя следующее:

1. Процедуру конформационного анализа и определение матрицы статистических весов.
2. На основе матричного формализма построение статистической суммы идеальной цепи определения параметра жесткости.
3. Вычисление объемных взаимодействий [1—3].

Целью настоящей работы является объединение этих трех процедур.

Рассмотрим линейную макромолекулу со степенью полимеризации N . Для простоты будем считать, что вся подвижность цепи определяется вращением вокруг связей вдоль скелета цепи. Будем считать потенциал взаимодействия между i -ой и k -ой группами цепи заданным $E_{ik}(r^2_{ik})$, где r^2_{ik} —квадрат расстояния между данными группами. Как обычно [1],

$$r^2_{ik} = (1-k)l^2 + 2\vec{l} \sum_{n=k+1}^i \sum_{m=k}^{n-1} \prod_{p=m+1}^n T_p \vec{l}, \quad (1)$$

где \vec{l} и l —соответственно вектор-строка и вектор-столбец длины связи в локальной системе координат, а T_p —матрица перехода от системы координат p -ой связи к $p+1$ -ой.

Можно показать, что r^2_{ik} получится в виде произведения расширенных матриц S -вида и имеющих порядок 5×5 .

$$S = \begin{vmatrix} 1 & \vec{l}T & \frac{l^2}{2} \\ 0 & T & l \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Тогда

$$r_{ik}^2 = 2(10000) \prod_{p=k+1}^i S_p \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Введем матрицу $R_{ik}^2 = \prod_{p=k+1}^i S_p$, элементы которой имеют следующий вид:

$$R_{ik}^2 = \begin{pmatrix} 1 & \tilde{L}_{ik} & \frac{r_{ik}^2}{2} \\ 0 & T_{ik} & L_{ik} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где \tilde{L}_{ik} —вектор, соединяющий k -ю и i -ю группы цепи и записанный в системе координат $i+1$ -й связи; L_{ik} записан в системе координат k -й связи; T_{ik} —матрица преобразования от i -й к k -й системе координат, причем $T_{ik} = \prod_{p=k+1}^i T_p$.

Воспользовавшись определением функции от матриц [4], можно ввести матрицу энергии взаимодействия между i -й и k -й группами— $E_{ik}(R_{ik}^2)$ и матрицу статистического веса данного взаимодействия— $g_{ik} = \exp(-E_{ik}/T)$.

Таким образом, матрица g_{ik} включает в себя информацию о всех длинах связей, о валентных углах и конформациях между группами i и k . Статистическая сумма будет иметь вид

$$Z = J^* \sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^N \prod_{j=1}^i g_{ij} J, \quad (5)$$

где J^* и J —стандартные, не зависящие от структуры цепи вектор—строка и вектор—столбец, а суммирование ведется по всем наборам конформаций цепи $\{\varphi\}$.

Отсюда следует, что уже в виде (5) статистическая сумма включает в себя процедуру конформационного анализа, не зависит от модели идеальной цепи и, может быть, в принципе доступна машинному счету.

Если ввести майеровскую функцию в матричном виде

$$V_{ik} = g_{ik} - I = \exp(-E_{ik}/T) - I, \quad (6)$$

где I —единичная матрица, то статистическая сумма Z примет вид

$$Z = J^* \left(\sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^N \prod_{k=1}^{i-1} (V_{ik} + I) \right) J. \quad (7)$$

Или, произведя разложения по степеням V_{ik} , получаем

$$Z = Q^N + J^* \left(\sum_{\{\varphi\}} \sum_{i,k} V_{ik} \right) J + J^* \left(\sum_{\{\varphi\}} \sum_{i,k,l,m} V_{ik} V_{lm} \right) J + \dots, \quad (8)$$

где Q —число конформаций повторяющейся единицы.

Поменяв в (8) порядок суммирования, окончательно получим

$$Z = Q^N + \sum_{i,k} Q^{(i-k)} J^* \left(\sum_{\{\varphi\}} V_{ik} \right) J + \sum_{i,k,l,m} Q^{(\beta-\alpha)} J^* \left(\sum_{\{\varphi\}} V_{ik} V_{lm} \right) J + \dots, \quad (9)$$

где $\{\Phi_{ik}\}$ —набор конформаций между i -ой и k -ой связями цепи, $\beta = \max(i, k, l, m)$, $\alpha = \min(i, k, l, m)$.

Таким образом, статистическая сумма разлагается по петлевым диаграммам линейной цепи и к ней приложим формализм блужданий без самопересечений (ББСП) [5]. В настоящее время ББСП изучается с использованием аналогий полимер—магнетик [2, 3], при этом аналитические результаты получаются в основном при $N \gg 1$. Формализм, предложенный в данной статье, позволит не только рассчитывать короткие цепи, но и получить эффект дальнего действия с учетом стереохимических особенностей реальных цепей.

ЕГУ, Армпединститут

Поступило 21.12.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул, М.: Изд-во МГУ, 1985.
4. Ланкастер П. Теория матриц. М.: Наука, 1978.
5. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Առաջարկվում է գծային մակրոմոլեկուլային շղթայի վիճակագրական գումարի կառուցումը, որը ներառնում է կոնֆորմացիոն վերլուծության պրոցեդուրան: Մատրիցական մոտեցման հիման վրա ստացված է վիճակագրական գումարի վերլուծումն ըստ գծային շղթայի օղակային դիագրամների:

Summary

The construction of the partial function statistical sum of the linear macromolecular chain is suggested which includes the procedure of conformational analysis. On the basis of matricial approach the expansion of the partial function is obtained according to loop diagrams of the linear chain.