

Статистические методы. Лекция 10

# Статистическая механика макромолекул

С. А. Белан

Факультет физики ВШЭ  
2022

# Основные понятия и структура лекции

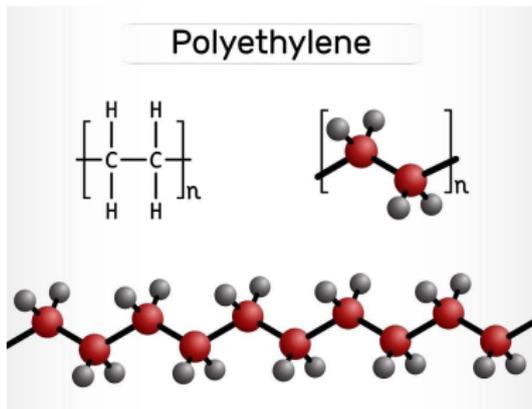
*Ключевые понятия:* макромолекула, персистентная длина, сегмент Куна, идеальная цепь, свободносочлененная цепь, радиус инерции, модель Рауза, энтропийная упругость, время релаксации полимера

*Структура лекции:*

- ▶ Что такое макромолекула?
- ▶ Модель идеальной полимерной цепи
- ▶ Динамика полимерной цепи в модели Рауза
- ▶ Решение задач

# Что такое макромолекула?

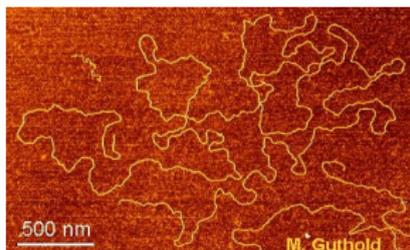
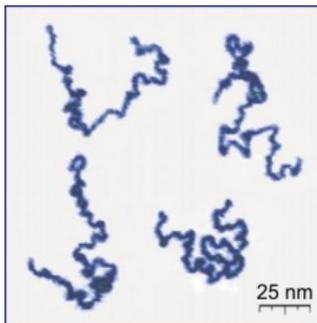
Полимерная макромолекула представляет собой длинную молекулярную цепь, состоящую из большого числа одинаковых (в случае гомополимера) или различных (когда речь идет о гетерополимерах) по составу и строению структурных единиц, называемых мономерными звеньями и просто мономерами. Примером гомополимера является полиэтилен - синтетический полимер, впервые синтезированный в 1898 году и имеющий следующую структуру:



К гетерополимерам относятся, например, природные биополимеры такие как белки (состоят из чередующихся аминокислотных остатков) и макромолекулы ДНК (состоят из чередующихся фосфатных и сахарных групп, к которым прикреплены боковые группы четырех сортов - азотистые основания). Количество мономерных звеньев в полимерной цепи может быть весьма и весьма большим. Так, искусственно синтезируемые в лабораторных или производственных условиях полимеры содержат как правило от сотен до десятков тысяч звеньев. Еще длинее могут быть природные полимеры. Рекордсменами являются макромолекулы ДНК, число мономерных звеньев в которых может достигать до нескольких миллиардов. Если бы вы решили извлечь одну такую молекулу из ядра клетки человеческого организма и полностью развернуть, то обнаружили бы, что контурная длина двойной спирали ДНК составляет около одного метра. Приведенные порядки величин объясняют происхождение приставки макро- в слове макромолекула.

## Гибкость полимерных цепей

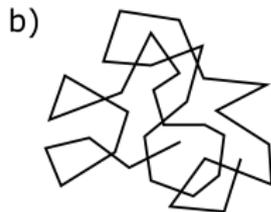
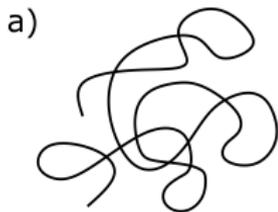
Предоставленная самой себе отдельная полимерная макромолекула в хорошем растворителе принимает конформацию хаотически запутанного клубка, что объясняется ее гибкостью. Так, например, двойная спираль ДНК может изгибаться за счет деформации валентных углов, то есть углов между ковалентными связями соседних мономеров. Эти деформации происходят за счет тепловых флуктуаций. При комнатной температуре характерная амплитуда обусловленных тепловым шумом флуктуаций углов между связями соседних мономеров относительно невелика. В этой связи на коротких участках полимерная цепь выглядит практически прямолинейной. Однако на больших масштабах контурной длины малые изгибы коротких участков накапливаются, что приводит к крайне неупорядоченной пространственной форме полимерной цепи как целого.



$\lambda$ -DNA

## Модель свободно-сочлененной цепи

С учетом вышеупомянутого механизма гибкости отдельную макромолекулу ДНК в растворителе можно представлять как упругую червеобразную нить. Поскольку гибкость полимерной макромолекулы не проявляется на малых масштабах, при анализе статистических свойств клубка можно считать, что участок цепи, контурная длина которого меньше некоторой величины  $l_{\text{eff}}$  является жестким, а соседние такие участки выбирают свою ориентацию в пространстве независимо друг от друга. Иными словами,  $l_{\text{eff}}$  - это масштаб контурной длины, в пределах которого полимерная цепь "помнит" свое направление. Таким образом, мы приходим к приближенной модели свободно-сочлененной модели, которая чрезвычайно удобна для анализа равновесных конформационных свойств макромолекул. А именно свободно-сочлененная цепь это последовательность жестких сегментов одинаковой длины, соединенных свободно-вращающимися шарнирами. Такие сегменты носят название сегментов Куна, а их длина  $l_{\text{eff}}$  называется длиной Куна. Экспериментальные данные свидетельствует что для двойной спирали ДНК длина сегмента Куна составляет около 100 нм, в то время как для простых синтетических макромолекул эта величина может быть всего 1 нм, что обусловлено различными механизмами гибкости цепи.



## Характерное расстояние между концами цепи

Каков характерный размер клубка, образованного полимерной цепью с известными длиной сегмента Куна  $l_{\text{eff}}$  и полной контурной длиной  $L$ ? Ответ на этот вопрос легко найти, воспользовавшись свободно-сочлененной моделью. Будем характеризовать размер клубка как квадратный корень из среднего квадрата расстояния между концами цепи. Вектор, соединяющий начало и конец свободно-сочлененной цепи можно представить как сумму

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i, \quad (1)$$

где  $N = L/l_{\text{eff}}$  - число сегментов Куна,  $\vec{l}_i$  - вектор длины  $l_{\text{eff}}$ , направленный вдоль  $i$ -го сегмента. Тогда среднее расстояние между концами цепи

$$\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle} = \sqrt{\sum_i \langle l_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \vec{l}_i \rangle \langle \vec{l}_j \rangle} = \sqrt{\sum_i \langle l_i^2 \rangle} = \sqrt{N l_{\text{eff}}^2} = \sqrt{l_{\text{eff}} L}, \quad (2)$$

где мы использовали предположение о статистической независимости ориентаций различных сегментов цепи. Заметим, что при  $L \gg l_{\text{eff}}$  размер клубка много меньше длины полимерной цепи в полностью растянутом состоянии, то есть  $\sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle} \ll L$ . К примеру, если принять  $l_{\text{eff}} = 100$  нм, то согласно этим вычислениям размер клубка, образованного молекулой ДНК контурной длины 1 м составляет приблизительно 0.03 см. (Это много меньше метра, но гораздо больше размера клеточного ядра, имеющего диаметр порядка десяти микрометров, в которое реальные молекулы ДНК каким-то образом упакованы.)

## Аналогия между полимером и случайным блужданием

Поставим теперь вопрос о полной статистике случайной формы цепи. Для ответа на него удобно воспользоваться аналогией между конфигурацией полимера и формой траектории случайного блуждания. В рамках этой аналогии координата вдоль контура полимерной цепи играет роль времени, а сам контур полимера рассматривается как траектория случайного блуждания. Как мы знаем, крупномасштабные статистические свойства широкого класса случайных блужданий универсальны. Поэтому, можно сразу заключить, что в силу центральной предельной теоремы вектор соединяющий концы длинной цепи имеет нормальную статистику (если не интересоваться областью больших отклонений, где универсальность нарушается).

Более того, из указанной аналогии также следует, что нормальное распределение имеет не только вектор, соединяющий концы макромолекулы, но и вообще любой вектор, проведенный между парой точек цепи, разделенных достаточно большим контурным расстоянием. Наконец, отметим, что в силу марковского свойства процесса Винера, конформации неперекрывающихся участков цепи являются статистически независимыми.

Итак, функция распределения случайного вектора  $\vec{R}(s)$ , соединяющего две точки идеальной полимерной цепи с сегментом Куна  $l_{\text{eff}}$ , разделенные контурным расстоянием  $s \gg l_{\text{eff}}$ , совпадает с функцией распределения вектора смещения за время  $t = s$  процесса Винера с коэффициентом диффузии  $D = l_{\text{eff}}^2/6$  в трехмерном пространстве. То есть

$$P(\vec{R}; s) = \frac{1}{(4\pi Ds)^{3/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4Ds}\right) \quad (3)$$

# Радиус инерции полимерного клубка

Радиус инерции  $R_g$  "облака" из  $N$  частиц в пространстве определен как

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle, \quad (4)$$

где  $\vec{r}_i$  - координата  $i$ -й частицы.

Вычислим средний радиус инерции идеальной полимерной цепи большой контурной длины  $L \ll l_{eff}$

$$R_g^2 = \frac{1}{2L^2} \int_0^L \int_0^L dl_1 dl_2 \langle (\vec{r}(l_1) - \vec{r}(l_2))^2 \rangle. \quad (5)$$

Здесь вектор  $\vec{r}(l)$  задает положение в пространстве участка цепи, имеющего контурную координату  $l$ , а угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  как и выше обозначают усреднение по случайным конфигурациям цепи.

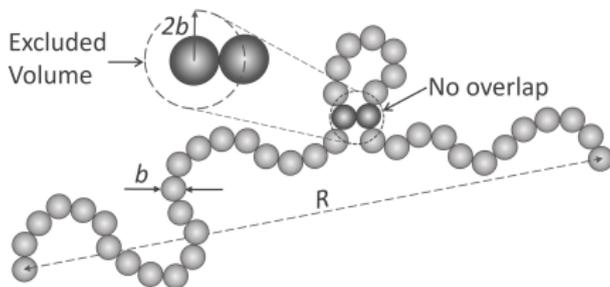
Из (3) находим  $\langle (\vec{r}(l_1) - \vec{r}(l_2))^2 \rangle = l_{eff} |l_1 - l_2|$ . Значит

$$R_g^2 = \frac{l_{eff}}{2L^2} \int_0^L \int_0^L dl_1 dl_2 |l_1 - l_2| = \frac{l_{eff}}{L^2} \int_0^L dl_1 \int_0^{l_1} dl_2 (l_1 - l_2) = \frac{l_{eff} L}{6}. \quad (6)$$

Как и следовало ожидать, радиус инерции длинной идеальной цепи  $R_g = \sqrt{\frac{l_{eff} L}{6}}$  по порядку величины равен среднему расстоянию между концами цепи, которое дается формулой (2).

# Численные результаты для цепей с исключенным объемом

Рассмотренная выше модель идеальной цепи имеет большой недостаток: она полностью игнорирует взаимодействие исключенного объема. В реальности же, если некоторый объем пространства занят одним из мономеров, то в нем не могут находиться другие мономеры.



С учетом исключенного объема конформацию полимера можно промоделировать как траекторию случайного блуждания, которому запрещено возвращаться в прежде посещенные точки. Численное моделирование показывает, что расстояние между концами цепи ведет себя как

$$\langle R^2 \rangle \propto L^\nu, \quad (7)$$

где  $\nu \approx 1.176$  для трехмерного полимера без самопересечений и  $\nu \approx 1.5$  для двумерного случая.

1. Свободно-сочлененная цепь это последовательность из  $N$  жестких сегментов одинаковой длины  $l_{\text{eff}}$ , соединенных свободно-вращающимися шарнирами. Предполагая, что различные сегменты выбирают свою ориентацию в пространстве независимо друг от друга, найдите точное выражение для статистического момента  $\langle \vec{R}^4 \rangle$ , где  $\vec{R}$  - вектор, соединяющий концы цепи.
2. Вычислите радиус инерции длинной идеальной цепи, замкнутой в кольцо. Ответ выразите через контурную длину цепи  $L$  и длину Куна  $l_{\text{eff}} \ll L$ .

## Решение задачи 2

Радиус инерции  $R_g$  полимерного кольца определен как

$$R_g^2 = \frac{1}{2L^2} \int_0^L \int_0^L dl_1 dl_2 \langle (\vec{r}(l_1) - \vec{r}(l_2))^2 \rangle, \quad (8)$$

где вектор  $\vec{r}(l)$  задает положение в пространстве участка кольца, имеющего контурную координату  $l$ , а угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение по случайным конформациям.

Плотность распределения  $P_{\text{coil}}(\vec{R}; s, L)$  вектора  $\vec{R} \equiv \vec{r}(l_1) - \vec{r}(l_2)$ , соединяющего два участка полимерного кольца, разделенных контурным расстоянием  $s = |l_1 - l_2|$ , имеет вид

$$P_{\text{coil}}(\vec{R}; s, L) \equiv Pr_d [\vec{r}(s) = \vec{R} | \vec{r}(0) = \vec{0}, \vec{r}(L) = \vec{0}] = \quad (9)$$

$$= \frac{Pr_d[\vec{r}(s) = \vec{R}, \vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(0) = \vec{0}]}{Pr_d[\vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(0) = \vec{0}]} = \quad (10)$$

$$= \frac{Pr_d[\vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(s) = \vec{R}, \vec{r}(0) = \vec{0}] Pr_d[\vec{r}(s) = \vec{R} | \vec{r}(0) = \vec{0}]}{Pr_d[\vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(0) = \vec{0}]} = \quad (11)$$

$$= \frac{Pr_d[\vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(s) = \vec{R}] Pr_d[\vec{r}(s) = \vec{R} | \vec{r}(0) = \vec{0}]}{Pr_d[\vec{r}(L) = \vec{0} | \vec{r}(0) = \vec{0}]} = \quad (12)$$

$$= \frac{P(\vec{R}; s) P(-\vec{R}; L - s)}{P(\vec{0}; L)} = \left( \frac{3L}{2\pi l_{\text{eff}} s(L - s)} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3L\vec{R}^2}{2l_{\text{eff}} s(L - s)} \right), \quad (13)$$

где  $\vec{r}(s)$  - случайная координата трехмерного процесса Винера в момент времени  $s$ ,  $Pr_d[\dots|\dots]$  обозначает плотность распределения координаты трехмерного процесса Винера при заданном наборе условий, а  $P(\vec{R}; s) \equiv Pr_d[\vec{r}(s) = \vec{R} | \vec{r}(0) = \vec{0}]$  дается формулой (3).

Из (13) находим среднеквадратичное расстояние между двумя участками кольца

$$\langle (\vec{r}(l_1) - \vec{r}(l_2))^2 \rangle = \frac{l_{\text{eff}}}{L} s(L - s). \quad (14)$$

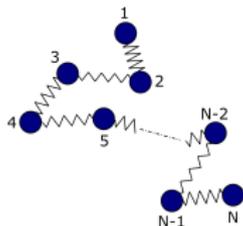
Подстановка этого выражения в (8) дает

$$R_g^2 = \frac{l_{\text{eff}}}{2L^3} \int_0^L \int_0^L dl_1 dl_2 |l_1 - l_2| (L - |l_1 - l_2|) = \quad (15)$$

$$= \frac{l_{\text{eff}}}{L^3} \int_0^L dl_1 \int_0^{l_1} dl_2 (l_1 - l_2)(L - l_1 + l_2) = \frac{l_{\text{eff}} L}{12}. \quad (16)$$

Таким образом, радиус инерции полимерного кольца в  $\sqrt{2}$  раз меньше радиуса инерции линейной цепи той же контурной длины.

# Модель Рауза



Рассмотрим цепочку из  $N \gg 1$  бусинок с гармоническим взаимодействием между соседями. Движение каждой из промежуточных бусинок цепи описывается уравнением

$$\frac{d\vec{r}_n}{dt} = \gamma(\vec{r}_{n+1} + \vec{r}_{n-1} - 2\vec{r}_n) + \frac{1}{\zeta}\vec{\xi}_n(t), \quad (17)$$

где  $2 \leq n \leq N - 1$ , в то время как динамика крайних бусинок подчиняется уравнениям

$$\frac{d\vec{r}_1}{dt} = \gamma(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + \frac{1}{\zeta}\vec{\xi}_1(t), \quad (18)$$

$$\frac{d\vec{r}_N}{dt} = \gamma(\vec{r}_{N-1} - \vec{r}_N) + \frac{1}{\zeta}\vec{\xi}_N(t), \quad (19)$$

Здесь  $\vec{r}_n$  - координата  $n$ -ой бусинки,  $\gamma = k/\zeta$  - кинетический коэффициент, выражаемый как отношение коэффициента упругости  $k$  соединяющих соседние бусинки пружинок и коэффициента вязкого трения  $\zeta$  бусинки,  $\vec{\xi}_n(t)$  - ланжевеновская сила (гауссов белый шум), действующая на  $n$ -ую бусинку. Для случайных сил предполагается выполнение следующих соотношений

$$\langle \xi_{n\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_{n\alpha}(t_1)\xi_{m\beta}(t_2) \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{\alpha\beta} \delta_{nm} \delta(t_1 - t_2), \quad (20)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура среды,  $\delta_{nm}$  и  $\delta_{\alpha\beta}$  - символы Кронекера. Индексы  $n$  и  $m$  обозначают номера бусинок, а индексы  $\alpha$  и  $\beta$  нумеруют декартовы компоненты вектора.

Использование модели Рауза для описания динамики полимера основано на следующей идее: мысленно разделим полимерную цепь на большое число подцепей, контурная длина  $\lambda$  каждой из которых удовлетворяет условию  $l_{\text{eff}} \ll \lambda \ll L$ , и будем рассматривать только движение концов этих подцепей, не интересуясь динамикой промежуточных сегментов. Концы полученных подцепей и соответствуют бусинкам, а влияние связывающих их промежуточных участков, динамика которых нам не интересна, учитывается посредством введения гармонического взаимодействия между соседними бусинками.

Каким образом можно обосновать присутствие гармонической силы в уравнениях (17-19)? Этот вопрос неизбежно должен возникнуть, так как обсуждая микроскопическую структуру макромолекул мы не упоминали наличие какой бы то ни было упругой силы, которая бы препятствовала разведению в пространстве концов запутанного клубка. И если исходить, скажем, из простейшей модели свободно-сочлененной цепи, то свободное вращение сегментов друг относительно друга казалось бы означает отсутствие сопротивления цепи на внешнее растяжение, то есть отсутствие упругости. Так откуда же тогда может взяться упругое взаимодействие?

# Макромолекула как термодинамическая система

Для прояснения этого вопроса, представим себе, что мы взяли полимерную цепь контурной длины  $\lambda$  за ее концы и медленно раздвинули их, так что расстояние  $R$  между концами увеличилось на относительно небольшую величину  $\Delta R \ll R$ . Если полимер действительно сопротивляется внешнему растяжению, то в этом процессе мы совершим некоторую ненулевую работу  $\Delta A$ . Вычислим эту работу, заодно выяснив, на что она пошла.

Достаточно длинную цепь,  $\lambda \gg l_{\text{eff}}$ , можно рассматривать как термодинамическую систему, находящуюся в контакте с термостатом (роль которого играет окружающий раствор) при постоянной температуре. Согласно первому началу термодинамики

$$\Delta A = \Delta U - \Delta Q, \quad (21)$$

где  $\Delta U$  - это изменение внутренней энергии цепи, а  $\Delta Q$  - количество теплоты, переданное полимеру раствором.

Прежде всего, заметим что потенциальная энергия свободно-сочлененной цепи не зависит от ее конформации. Не изменилась в ходе процесса растяжения и кинетическая энергия, так как она определяется температурой, а последняя поддерживается постоянной. Отсюда можно заключить, что фигурирующее в Ур. (21) изменение внутренней энергии макромолекулы равно нулю

$$\Delta U = 0. \quad (22)$$

Что касается количества теплоты, сообщенного полимерной цепи из раствора, то оно связано с изменением энтропии макромолекулы  $\Delta S$  как

$$\Delta Q = T\Delta S. \quad (23)$$

# Энтропия клубка

Согласно статистическому определению энтропии

$$S = k_B \ln W(R), \quad (24)$$

где  $W(R)$  это число возможных микросостояний полимерной цепи, реализующих данное макросостояние. Последнее задано "макроскопической" переменной  $R$ , то есть длиной вектора, соединяющего концы макромолекулы. Иными словами,  $W(R)$  - это количество конфигураций цепи при фиксированном взаимном расположении ее концов.

В силу равновероятности всех конформаций свободно-сочлененной цепи, следующей из независимости потенциальной энергии такого полимера от его формы, имеем  $P(\vec{R}) = \frac{W(R)}{W_0}$ , где  $P(\vec{R})$  - заданная формулой (3) равновесная функция распределения вектора  $\vec{R}$  для предоставленного самому себе полимера, а  $W_0$  - это полное число всех возможных конформаций свободного полимера. Значит

$$W(R) = W_0 P(\vec{R}). \quad (25)$$

Из уравнений (24), (25) и (3), таким образом, находим

$$S = k \ln P(\vec{R}) + k \ln W_0 = \frac{3}{2} k \ln \frac{3}{2\pi\lambda l_{\text{eff}}} - \frac{3kR^2}{2\lambda l_{\text{eff}}} + k \ln W_0. \quad (26)$$

Мы видим, что энтропия уменьшается с увеличением расстояния между концами полимерной цепи. Это легко объяснить, если вспомнить, что вытянутая конформация всего одна, а запутанных много.

# Энтропийная упругость полимерной цепи

Подстановка формул (22), (23) и (26) в уравнение (21) дает  $\Delta A = \frac{3k_B T}{\lambda l_{\text{eff}}} R \Delta R$ . Знание работы  $\Delta A$ , затраченной внешней силой на увеличение  $R$  на относительно малую величину  $\Delta R$  позволяет найти силу натяжения между концами полимерной цепи

$$f(R) = \frac{\Delta A}{\Delta R} = \frac{3k_B T}{\lambda l_{\text{eff}}} R, \quad (27)$$

которая, таким образом, пропорциональна  $R$ , причем величина  $k = \frac{3k_B T}{\lambda l_{\text{eff}}}$  играет роль коэффициента жесткости. Отметим, что эта формула оправдана только в гауссовой области растяжений, когда расстояние между концами цепи далеко от своего максимально возможного растяжения,  $R \ll \lambda$ .

Итак, мы выяснили, что упругость свободно-сочлененной цепи имеет энтропийное происхождение: при растяжении полимер распрямляется, т. е. переходит из беспорядочно запутанной конформации в более вытянутую; энтропия при этом уменьшается, и поскольку полимер находится в контакте с термостатом, процесс растяжения требует совершения работы. Эффективный коэффициент жесткости оказывается пропорционален температуре, что объясняется как раз энтропийной природой упругости полимерной цепи, и обратно пропорционален контурной длине  $\lambda$ , то есть мал для очень длинных цепей.

# Континуальный предел модели Рауза

Вернемся к уравнению (17). Если число бусинок очень велико,  $N \gg 1$ , то оправдан переход к континуальному пределу

$$\vec{r}_{n+1}(t) + \vec{r}_{n-1}(t) - 2\vec{r}_n(t) \rightarrow \frac{\partial^2 \vec{r}(n, t)}{\partial n^2} \quad (28)$$

где  $n$  теперь рассматривается как континуальная переменная. Тогда из Ур. (17) получаем

$$\boxed{\frac{\partial \vec{r}(n, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \vec{r}(n, t)}{\partial n^2} + \frac{1}{\zeta} \vec{\xi}(n, t)} \quad (29)$$

где для стохастического поля  $\vec{\xi}(n, t)$  справедливо

$$\langle \xi_\alpha(n, t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_\alpha(n, t_1) \xi_\beta(m, t_2) \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{\alpha\beta} \delta(n - m) \delta(t_2 - t_1). \quad (30)$$

Таким образом, в континуальном пределе компоненты векторного поля  $\vec{r}(n, t)$ , которое описывает координаты участков полимерной цепи, пронумерованных индексом  $n$ , эволюционируют согласно неоднородному уравнению диффузии со стохастической "накачкой"  $\vec{\xi}(n, t)$ .

## Граничные условия

Уравнение (29) должно решаться на отрезке  $n \in [0, N]$  с граничными условиями

$$\partial_n \vec{r}(0, t) = \partial_n \vec{r}(N, t) = 0 \quad (31)$$

Последнее связано с тем, что для концевых бусинок исходные дискретные уравнения имеют вид

$$\frac{d\vec{r}_0}{dt} = \gamma(\vec{r}_1 - \vec{r}_0) + \frac{1}{\zeta} \vec{\xi}_0(t), \quad (32)$$

$$\frac{d\vec{r}_N}{dt} = \gamma(\vec{r}_{N-1} - \vec{r}_N) + \frac{1}{\zeta} \vec{\xi}_N(t). \quad (33)$$

Чтобы уравнения (32) и (33) по форме совпали с уравнением (17) справедливым для каждой из промежуточных бусинок, введем фиктивные бусинки с номерами  $-1$  и  $N$ , положив при этом  $\vec{r}_{-1}(t) = \vec{r}_0(t)$  и  $\vec{r}_{N+1}(t) = \vec{r}_N(t)$ . Тогда для бусинок  $0$  и  $N$  уравнения динамики примут вид

$$\frac{d\vec{r}_0}{dt} = \gamma(\vec{r}_1 + \vec{r}_{-1} - 2\vec{r}_0) + \frac{1}{\zeta} \xi_0(t), \quad (34)$$

$$\frac{d\vec{r}_N}{dt} = \gamma(\vec{r}_{N+1} + \vec{r}_{N-1} - 2\vec{r}_N) + \frac{1}{\zeta} \xi_N(t), \quad (35)$$

то есть в континуальном пределе они будут переходить в Ур. (29). А условия  $\vec{r}_{-1}(t) = \vec{r}_0(t)$  и  $\vec{r}_{N+1}(t) = \vec{r}_N(t)$  в этом же пределе эквивалентны Ур. (31), которые, таким образом, должны сопровождать Ур. (29).

Отметим, что сказанное выше по поводу граничных условий относится к случаю полимера со свободными концами. Если же мы будем рассматривать динамику кольцевого полимера, то Ур. (31), очевидно, следует заменить условием периодичности  $\vec{r}(0, t) = \vec{r}(N, t)$ .

## Решение уравнений Рауза

С континуальной версией модели Рауза несколько проще работать с точки зрения аналитических вычислений чем с дискретной. Покажем, как, решая уравнение (29), можно найти такую величину как время корреляции стохастической динамики полимера, то есть время, в течение которого цепь "помнит" свою текущую конформацию. Для этой цели вычислим для полимерной цепи в статистически-стационарном состоянии корреляционную функцию  $\langle \vec{R}(0) \cdot \vec{R}(t) \rangle$ , где  $\vec{R} \equiv \vec{r}(N, t) - \vec{r}(0, t)$  - вектор, соединяющий свободные концы полимера, а угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают процедуру усреднения по тепловому шуму.

Мы должны прежде всего решить уравнение (29) с граничными условиями (31) для заданной реализации ланжевеновского случайного поля  $\xi(n, t)$ . Искомое решение может быть записано в виде

$$\vec{r}(n, t) = \frac{1}{\zeta} \int_{-\infty}^t dt_0 \int_0^N dn_0 G(n, t; n_0, t_0) \vec{\xi}(n_0, t_0) \quad (36)$$

где  $G(n, t|n_0, t_0)$  - это функция Грина одномерного уравнения диффузии  $\frac{\partial G}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 G}{\partial n^2}$  на отрезке  $n \in [0, N]$  с начальным условием  $G(n, t_0|n_0, t_0) = \delta(n - n_0)$  и граничными условиями  $\partial_n G(0, t|n_0, t_0) = \partial_n G(N, t|n_0, t_0) = 0$ , где  $0 \leq n_0 \leq N$ ,  $0 \leq n \leq N$  и  $t \geq t_0$ . Используя метод преобразования Фурье, получаем

$$G(n, t|n_0, t_0) = \frac{2}{N} \sum_{m=0}^{+\infty} e^{-\gamma q_m^2 (t-t_0)} \cos[q_m n_0] \cos[q_m n]. \quad (37)$$

Тогда

$$\vec{R}(t) = \frac{2}{N\zeta} \sum_{m=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^t dt_0 e^{-\gamma q_m^2 (t-t_0)} \int_0^N dn_0 \cos[q_m n_0] (\cos[q_m N] - 1) \vec{\xi}(n_0, t_0). \quad (38)$$

Для парного коррелятора находим

$$\langle \vec{R}(0) \cdot \vec{R}(t) \rangle = \frac{4}{N^2 \zeta^2} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) \int_{-\infty}^0 dt_0 \int_{-\infty}^t dt'_0 e^{\gamma q_m^2 t_0 - \gamma q_l^2 (t-t'_0)} \quad (3)$$

$$\cdot \int_0^N dn_0 \int_0^N dn'_0 \cos[q_m n_0] \cos[q_l n'_0] \langle \vec{\xi}(n_0, t_0) \cdot \vec{\xi}(n'_0, t'_0) \rangle = \quad (4)$$

$$= \frac{4}{N^2 \zeta^2} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) \int_{-\infty}^0 dt_0 \int_{-\infty}^t dt'_0 e^{\gamma q_m^2 t_0 - \gamma q_l^2 (t-t'_0)} . \quad (4)$$

$$\cdot \int_0^N dn_0 \int_0^N dn'_0 \cos[q_m n_0] \cos[q_l n'_0] 2\zeta k_B T \cdot 3\delta(n_0 - n'_0) \delta(t_0 - t'_0) = \quad (4)$$

$$= \frac{24k_B T}{N^2 \zeta} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) e^{-\gamma q_l^2 t} \int_{-\infty}^0 dt_0 e^{\gamma(q_m^2 + q_l^2)t_0} . \quad (4)$$

$$\cdot \int_0^N dn_0 \cos[q_m n_0] \cos[q_l n_0] = \quad (4)$$

$$= \frac{24k_B T}{N^2 \zeta} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) \frac{e^{-\gamma q_l^2 t}}{\gamma(q_m^2 + q_l^2)} \cdot \frac{N}{2} \delta_{ml} = \quad (4)$$

$$= \frac{6k_B T}{N \gamma \zeta} \sum_{m=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)^2 \frac{e^{-\gamma q_m^2 t}}{q_m^2} = \frac{24Nk_B T}{\pi^2 \gamma \zeta} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\exp(-\frac{\pi^2(2k+1)^2 \gamma t}{N^2})}{(2k+1)^2} . \quad (4)$$

## Время релаксации раузовского полимера

Таким образом, время, за которое парная корреляционная функция  $\langle \vec{R}(0) \cdot \vec{R}(t) \rangle$  затухает в  $e$  раз, оценивается как

$$\tau_{\text{cor}} \approx \frac{N^2}{\pi^2 \gamma} \quad (47)$$

# Задачи

1. Из формулы (46) получите выражение для равновесного расстояния между концами цепи в модели Рауза.

## Решение

$$\langle \vec{R}^2 \rangle_{eq} = \langle \vec{R}(0) \cdot \vec{R}(0) \rangle = \frac{24Nk_B T}{\pi^2 \gamma \zeta} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{(2k+1)^2}. \quad (48)$$

Чтобы вычислить сумму  $\sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{(2k+1)^2}$  рассмотрим контурный интеграл в комплексной плоскости  $\oint_{\Gamma_N} dz f(z)$ , где  $f(z) = \frac{1}{z^2} \tan \frac{\pi z}{2}$  и  $\Gamma_N = [-2N - 2; 2N + 2]^2$ . Так как функция  $\tan \frac{\pi z}{2}$  имеет полюса первого порядка в точках  $z_k = 2k + 1$ , а функция  $1/z^2$  - полюс второго порядка в нуле, то в силу теоремы о вычетах можем записать

$$\oint_{\Gamma_N} dz f(z) = 2\pi i \left( \text{res}_{z=0} f(z) + \sum_{k=-N-1}^N \text{res}_{z=z_k} f(z) \right), \quad (49)$$

где

$$\text{res}_{z=0} f(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{d}{dz} [z^2 f(z)]|_{z=0} = \frac{\pi}{2}, \quad (50)$$

$$\text{res}_{z=z_k} f(z) = \lim_{z \rightarrow z_k} [(z - z_k) f(z)] = -\frac{2}{\pi(2k+1)^2}. \quad (51)$$

Очевидно, что при  $N \rightarrow +\infty$  рассматриваемый контурный интеграл стремится к нулю. Значит

$$\text{res}_{z=0} f(z) + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \text{res}_{z=z_k} f(z) = 0, \quad (52)$$

$$\frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} = 0, \quad (53)$$

Таким образом,  $\sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} = \pi^2/8$  и, следовательно,  $\langle \vec{R}^2 \rangle_{eq} = \frac{3Nk_B T}{\pi^2 \gamma \zeta}$ .

$$\frac{\partial \vec{r}(n, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \vec{r}(n, t)}{\partial n^2} + \frac{1}{\zeta} \vec{\xi}(n, t), \quad (54)$$

$$\partial_n \vec{r}(0, t) = \partial_n \vec{r}(N, t) = 0, \quad (55)$$

$$\vec{r}(n, 0) = 0. \quad (56)$$

$$\vec{r}(n, t) = \sum_{m=0}^{+\infty} \vec{a}_m(t) \cos\left[\frac{\pi m}{N} n\right], \quad (57)$$

$$\vec{a}_m(t) = \frac{2}{N} \int_0^N \vec{r}(n, t) \cos\left[\frac{\pi m}{N} n\right] dn, \quad (58)$$

$$\frac{d\vec{a}_m(t)}{dt} + \gamma \left(\frac{\pi m}{N}\right)^2 \vec{a}_m(t) = \vec{\eta}_m(t), \quad (59)$$

$$\vec{\eta}_m(t) = \frac{2}{N} \int_0^N \vec{\eta}(n, t) \cos\left[\frac{\pi m}{N} n\right] dn, \quad (60)$$

$$\vec{a}_m(t) = \vec{a}_m(0)e^{-\gamma q_m^2 t} + e^{-\gamma q_m^2 t} \int_0^t d\tau e^{\gamma q_m^2 \tau} \eta_m(\tau) = e^{-\gamma q_m^2 t} \int_0^t d\tau e^{\gamma q_m^2 \tau} \eta_m(\tau) \quad (61)$$

$$q_m = \pi m/N$$

$$\vec{r}(n, t) = \sum_{m=0}^{+\infty} \cos[q_m n] e^{-\gamma q_m^2 t} \int_0^t d\tau e^{\gamma q_m^2 \tau} \eta_m(\tau) \quad (62)$$

$$\vec{R}(t) = \vec{r}(N, t) - \vec{r}(0, t) = \sum_{m=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1) e^{-\gamma q_m^2 t} \int_0^t d\tau e^{\gamma q_m^2 \tau} \eta_m(\tau) \quad (63)$$

$$\begin{aligned}
\langle \bar{R}^2(t) \rangle &= \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) e^{-\gamma(q_m^2 + q_l^2)t} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\gamma q_m^2 \tau_1 + \gamma q_l^2 \tau_2} \langle \bar{\eta}_m(\tau_1) \bar{\eta}_l(\tau_2) \rangle \\
&= \sum_{m,l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) e^{-\gamma(q_m^2 + q_l^2)t} \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 e^{\gamma q_m^2 \tau_1 + \gamma q_l^2 \tau_2} \frac{4}{N^2} \cdot \\
&\cdot \int_0^N \int_0^N dn_1 dn_2 \cos[q_m n_1] \cos[q_l n_2] \frac{1}{\zeta^2} \langle \bar{\xi}(n_1, \tau_1) \bar{\xi}(n_2, \tau_2) \rangle = \\
&= \frac{1}{\zeta^2} \sum_{m,l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) e^{-\gamma(q_m^2 + q_l^2)t} \frac{4}{N^2} \cdot 2\zeta k_B T \cdot 3 \int_0^t d\tau e^{\gamma(q_m^2 + q_l^2)\tau} \int_0^N dn \cos[q_m n] \cos[q_l n] \\
&= \frac{24k_B T}{N^2 \zeta} \sum_{m,l=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)(\cos[q_l N] - 1) \frac{1 - \exp(-\gamma(q_m^2 + q_l^2)t)}{\gamma(q_m^2 + q_l^2)} \frac{N}{2} \delta_{ml} = \\
&= \frac{6k_B T}{\gamma \zeta N} \sum_{m=0}^{+\infty} (\cos[q_m N] - 1)^2 \frac{1 - \exp(-2\gamma q_m^2 t)}{q_m^2} = \frac{24k_B T N}{\pi^2 \gamma \zeta} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1 - \exp(-\frac{2\pi^2(2k+1)^2 \gamma t}{N^2})}{(2k+1)^2}.
\end{aligned}$$

Тогда время релаксации полимера оценивается как масштаб времени на котором убывает в  $e$  раз самое медленно затухающее слагаемое в полученной сумме

$$\tau_{\text{relax}} \approx \frac{N^2}{2\pi^2 \gamma}. \quad (70)$$