

УДК 541.64:536.7

О КЛАССИЧЕСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ГИББСА ДЛЯ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПОЧКИ

Балабаев Н. К., Шноль Э. Э.

Рассматривается упрощенная механическая модель углеродной цепочки: фиксированы длины валентных связей и валентные углы. Для такой системы пишется распределение Гиббса. При этом появляется дополнительный множитель $\Omega(\varphi)$, учет которого представляется существенным. В работе получено выражение для $\Omega(\varphi)$ в виде определителя, элементы которого выписаны явно. Влияние $\Omega(\varphi)$ рассматривается на примере небольших n (n — число углеродных атомов). Подчеркивается наличие корреляции между углами даже в отсутствие потенциального взаимодействия.

При изучении молекул, основу которых образует цепочка углеродных атомов с простыми связями, часто рассматривают следующую упрощенную механическую модель молекулы [1–3]. Углеродные атомы изображаются n материальными точками, для которых заданы: расстояния между соседними частицами: $|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k+1}| = a$; расстояния между частицами через одну: $|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k+2}| = b$ и потенциал $U(\mathbf{r})$, описывающий взаимодействие более удаленных частиц. Конформации такой молекулы определяются углами внутреннего вращения φ_k (φ_k — угол между плоскостями $(k, k+1, k+2)$ и $(k+1, k+2, k+3)$). Можно считать, что U есть функция от φ : $U(\varphi) = U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n-3})$.

Предположим теперь, что для этой молекулы пишется распределение Гиббса. Тогда вероятность различных конформаций молекулы будут определяться потенциалом $U(\varphi)$. Однако плотность вероятности не будет просто пропорциональна $e^{-\beta U(\varphi)}$ ($\beta = 1/kT$): из-за наличия геометрических связей появляется дополнительный множитель $\Omega(\varphi)$ [1, 3]. Перепишав весовую функцию $e^{-\beta U(\varphi)}\Omega(\varphi)$ в виде $e^{-\beta U(\varphi)}e^{-\beta V(\varphi, \beta)}$, можно сказать, что геометрические связи эффективно приводят к появлению дополнительного взаимодействия частиц с потенциалом V , зависящим от температуры:

$$V(\varphi, \beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega(\varphi).$$

В этой работе мы занимаемся вопросом, насколько существенно это дополнительное взаимодействие. Иначе говоря, насколько сильно множитель $\Omega(\varphi)$ отличается от постоянной. Формула для $\Omega(\varphi)$ представляет собой определитель, каждый элемент которого весьма сложно вычисляется. Используя одну алгебраическую лемму (примененную для этой цели в [4] и [5]), мы запишем $\Omega(\varphi)$ в виде другого определителя, все элементы которого будут выписаны в явном виде (при большом s большая часть их равна нулю). Благодаря этому можно получить явные формулы для $\Omega(\varphi_1)$ и $\Omega(\varphi_1, \varphi_2)$, а также сильно облегчить численное нахождение $\Omega(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_s)$ при $s \gg 1$.

Данная работа посвящена выводу формулы для Ω и подробному рассмотрению для небольших n ($n=4-6$). Случай $n \gg 1$ заслуживает специального рассмотрения, авторы надеются к нему вернуться.

Читатель, не интересующийся математической стороной дела, может прямо переходить к обсуждению распределения Гиббса для углеродной цепочки.

Распределение Гиббса в криволинейных координатах

Как известно, плотность вероятности различных конфигураций системы в силу распределения Гиббса в декартовых координатах имеет вид

$$\rho(x) = \frac{1}{\Phi(\beta)} e^{-\beta U(x)}, \quad (1)$$

где $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$, $N = 3n$. Если q_1, q_2, \dots, q_N произвольные (криволинейные) координаты, то вместо уравнения (1) получим

$$\rho(q) = \frac{1}{\Phi(\beta)} e^{-\beta U(q)} I(q), \quad \Phi(\beta) = \int e^{-\beta U(q)} I(q) dq, \quad I(q) = \det \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \quad (2)$$

Если между некоторыми частицами заданы геометрические связи, то число степеней свободы уменьшается: все конфигурации системы задаются координатами q_1, q_2, \dots, q_s , где $s < N$. Формула (2) для этого случая существенно усложняется: вместо множителя $I(q)$, теряющего смысл при $s < N$, нужно писать множитель $\Omega(q)$

$$\Omega(q) = [\det(g_{\alpha\beta})]^{0.5}, \quad g_{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial h_k}{\partial q_\alpha} \frac{\partial h_k}{\partial q_\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, s \quad (3)$$

Здесь $x_k = h_k(q_1, \dots, q_s)$ — выражения декартовых координат частиц x через обобщенные координаты q . Мы видим, что хотя порядок определителя понизился ($s < N$), элементы его сильно усложнились и притом по двум причинам: 1) $h(q)$ обычно задаются сложными формулами; 2) нужно вычислять сумму в формуле (3). С помощью простой алгебраической леммы мы обойдем обе эти трудности. Но трудности раскрытия определителя высокого порядка конечно останутся.

$\Omega(q)$ и геометрия связей. Пусть уравнения геометрических связей имеют вид: $F_j(x) = l_j$, $j = 1, 2, \dots, v$. Добавим к функциям F_1, F_2, \dots, F_v произвольно $s = N - v$ функций $q_1(x), q_2(x), \dots, q_s(x)$ и введем (локально) N криволинейных координат

$$q_1, q_2, \dots, q_s, q_{s+1} = F_1(x), \dots, q_N = F_{N-s}(x); \quad \det \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \neq 0 \quad (4)$$

Пусть $x_k = x_k(q_1, \dots, q_N)$ — выражения x_k через q_1, q_2, \dots, q_N . Определим элементы матрицы f_{ij} следующим образом:

$$f_{ij} = (\text{grad } F_i, \text{grad } F_j) = \sum_{k=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \frac{\partial F_j}{\partial x_k}, \quad i, j = 1, 2, \dots, v \quad (5)$$

Справедлива следующая лемма.

Лемма. Пусть $I(q) = \det \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right)$ — якобиан перехода к координатам, определяемым согласно (4). Тогда верна следующая формула:

$$\det(g_{\alpha\beta}) = I^2(q) \det(f_{ij}) \quad (6)$$

Здесь в левой и правой части значения координат q_{s+1}, \dots, q_N фиксированы: $q_{s+1} = l_1, \dots, q_N = l_{N-s}$.

Доказательство леммы легко получается из следующего алгебраического предложения [6] *. Пусть A и B взаимно обратные матрицы $B=A^{-1}$; A_s — минор матрицы A , составленный из первых s строк и первых s столбцов; B_{s-N} — минор матрицы B , составленный из последних $N-s$ строк и $N-s$ столбцов. Тогда

$$\det A_s = \det B_{s-N} \det A \quad (7)$$

В нашем случае A и B таковы

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial x_k}{\partial q_i} \frac{\partial x_k}{\partial q_j}, \quad B_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial q_i}{\partial x_k} \frac{\partial q_j}{\partial x_k}, \quad i, j=1, 2, \dots, N$$

Выбрав s , равным размерности конфигурационного пространства и фиксировав q_{s+1}, \dots, q_N , из формулы (7) получим формулу (6).

Дополнительный множитель $\Omega(q)$ для углеродной цепочки

Введение криволинейных координат. Пусть r_k — радиус вектор k -й частицы, $k=1, 2, \dots, n$. Введем q_1, q_2, \dots, q_N ($N=3n$) следующим стандартным способом: 1) три декартовых координаты r_1 : $q_1=x_1, q_2=x_2, q_3=x_3$; 2) сферические координаты вектора $e_1=r_2-r_1$ относительно фиксированной сферической системы: $q_4=r_1, q_5=\theta_1, q_6=\alpha$; 3) сферические координаты $e_2=r_3-r_2$ относительно (какой-нибудь) сферической системы с полярной осью вдоль e_1 : $q_7=r_2, q_8=\theta_2, q_9=\beta$; 4) сферические координаты $e_k=r_{k+1}-r_k$ ($k \geq 2$) относительно «подвижной» сферической системы координат: $q_{3k+1}=r_k, q_{3k+2}=\theta_k, q_{3k+3}=\varphi_{k-2}$ (полярная ось вдоль вектора e_{k-1} , $\varphi_{k-2}=0$ соответствует наибольшему удалению $k-2$ и $k+1$ частиц).

В этих координатах постоянство длин валентных связей записывается в виде $r_k = \text{const}$, $k=1, 2, \dots, n-1$; постоянство валентных углов $\theta_k = \text{const}$, где $k=2, 3, \dots, n-1$. Интересующие нас углы внутреннего вращения есть углы φ_k . Нетрудно показать, что якобиан перехода от декартовых координат x_1, x_2, \dots, x_{3n} к выбранным нами q_1, q_2, \dots, q_{3n} внешне выглядит так же, как если бы все сферические системы были фиксированы

$$I(q) = \det \left(\frac{\partial x}{\partial q} \right) = \prod_{k=1}^{n-1} r_k^2 \sin \theta_k$$

При фиксированных r_k и θ_k ($k \geq 2$)

$$I(q) = \text{const} \sin \theta_1 \quad (8)$$

Важно подчеркнуть, что $I(q)$ не зависит от углов внутреннего вращения φ .

Матрица (f_{ij}) . Геометрические связи $F_j(x)$ мы занумеруем следующим образом: F_1, F_3, F_5, \dots — валентные связи; F_2, F_4, F_6, \dots — валентные углы. Более точно:

$$F_1(x) = \frac{1}{2} |r_2 - r_1|^2, \quad F_3(x) = \frac{1}{2} |r_3 - r_2|^2, \dots;$$

$$F_2(x) = \frac{1}{2} |r_3 - r_1|^2, \quad F_4 = \frac{1}{2} |r_4 - r_2|^2, \dots$$

Заметим, что f_{ij} отличны от нуля только тогда, когда F_i и F_j имеют общую точку. Например, при $i=5$ отличны от нуля $f_{52}, f_{53}, f_{54}, f_{56}$ и f_{57} . В тех случаях, когда углы между отрезками, изображающими связи, фиксированы, соответствующие f_{ij} постоянны. Так, $f_{13}=f_{35}=\dots=-\cos \omega$, где $\theta_2=\theta_3=$

* Изыскное доказательство этой леммы имеется в работе [4].

$= \dots = \pi - \omega$ — фиксированные валентные углы. Аналогично $f_{12} = f_{23} = \dots = 1 + \cos \omega$. Вычисление выражений для остальных f_{ij} несложно, и мы его здесь опустим. Общий вид матрицы f_{ij} таков

Здесь A — постоянная матрица третьего порядка

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 + \cos \omega & -\cos \omega \\ 1 + \cos \omega & 4(1 + \cos \omega) & 1 + \cos \omega \\ -\cos \omega & 1 + \cos \omega & 2 \end{pmatrix}$$

B_k — кратные единичной матрицы второго порядка

$$B_k = -(\cos \omega + \cos^2 \omega + \sin^2 \omega \cos \varphi_k) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

φ_k — углы внутреннего вращения. Наконец, $c_{k, k+1} = -\cos \omega (1 + \cos \omega)^2 - \sin^2 \omega (1 + \cos \omega) (\cos \varphi_k + \cos \varphi_{k+1}) + \sin^2 \omega (\cos \omega \cos \varphi_k \cos \varphi_{k+1} - \sin \varphi_k \cdot \sin \varphi_{k+1})$.

Воспользовавшись теперь формулами (6) и (8), мы можем написать для углеродной цепочки: $\Omega(q) = \text{const} \cdot \sin \theta_1 [\det(f_{ij})]^{0.5}$, где элементы матрицы f_{ij} выписаны выше. Для вычисления средних различных конфигурационных величин множитель $\sin \theta_1$ не существен, и мы будем ниже вычислять $\Omega(q) = [\det(f_{ij})]^{0.5}$.

Распределение Гиббса для углеродной цепочки, состоящей из небольшого числа звеньев

$n=4$. В этом случае (4 углеродных атома) есть только один угол внутреннего вращения φ . Дополнительный множитель $\Omega(\varphi)$ может быть выписан явно: $\Omega(\varphi) = [74,152 + 4,375 \cos \varphi - 34,657 \cos^2 \varphi + 1,248 \cos^3 \varphi + 1,250 \cos^4 \varphi]^{0.5}$ (Числовые коэффициенты приведены для $\theta = 109^\circ 28'$. В общей формуле эти коэффициенты имеют вид полиномов восьмой степени от $\cos \theta$.)

Функция $\Omega(\varphi)$ имеет максимумы вблизи 90 и 270° (рис. 1). Таким образом, если бы внутреннее вращение было совершенно свободным ($U(\varphi) = 0$), то более вероятными были бы углы между двумя плоскостями, близкие к прямому углу.

Реально внутреннее вращение не является свободным. Обычно принимают, что потенциал $u(\varphi)$ имеет три минимума: более глубокий при $\varphi = 0^\circ$ и менее глубокие вблизи углов $\varphi = 120$ и 240° . Разность значений потенциала в минимумах Δu составляет $\sim 0,7 - 0,9$ ккал/моль [6]. Допол-

нительный потенциал $V(\varphi, \beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega(\varphi)$ не изменяет существенно ха-

рактера $u(\varphi)$, но суммарный потенциал $u(\varphi) + V(\varphi, \beta)$ является более плавным. При температуре 300°K разность между минимумами умень-

пается примерно на 0,1 ккал/моль (т. е. на 10–15%). С увеличением температуры роль $V(\varphi, \beta)$ увеличивается. При 600° К уменьшение перепада достигает 20–30%.

$n=5$. Функция $\Omega^2(\varphi_1, \varphi_2)$ является тригонометрическим полиномом, содержащим более 40 слагаемых. Мы выпишем здесь только члены с наибольшими коэффициентами: $\Omega(\varphi_1, \varphi_2) = [442 - 212,5(\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2) + 70,3 \cos^2 \varphi_1 \cos^2 \varphi_2]^{0,5}$.

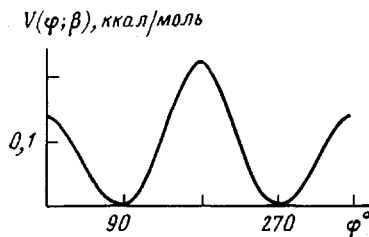


Рис. 1

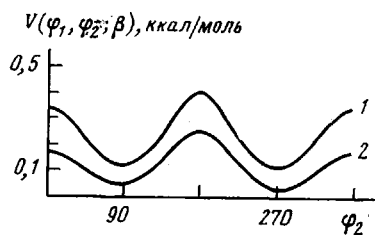


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость дополнительного потенциала $V(\varphi; \beta)$ от угла внутреннего вращения φ при 300° К ($n=4$)

Рис. 2. Кривые $V(\varphi_1, \varphi_2; \beta)$ при различных фиксированных $\varphi_1=c$. Различие в форме кривых указывает на корреляцию φ_1 и φ_2 (300° К, $n=5$); $c=0$ (1) и 120° (2)

Совместная плотность распределения вероятностей углов φ_1 и φ_2 дается формулой

$$\rho(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{1}{\Phi(\beta)} e^{-\beta U(\varphi_1, \varphi_2)} \Omega(\varphi_1, \varphi_2), \quad \Phi(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\beta U(\varphi_1, \varphi_2)} \Omega(\varphi_1, \varphi_2) d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (9)$$

Представление о роли $\Omega(\varphi_1, \varphi_2)$ можно получить, рассмотрев потенциал U вида

$$U(\varphi_1, \varphi_2) = u(\varphi_1) + u(\varphi_2) \quad (10)$$

Если $u(\varphi)$ минимальна вблизи $\varphi=0$ и $\varphi=\pm 120^\circ$, то наиболее существенными являются значения Ω в окрестности минимумов (табл. 1). Пусть, скажем, минимум $u(\varphi)$ при $\varphi=0^\circ$ глубже на 0,75 ккал/моль ($\Delta u = 0,75$ ккал/моль). Тогда при 300° К без учета множителя Ω получим: $\rho(0, 0)/\rho(0, 120) = 3,49$; $\rho(0, 0)/\rho(120, 120) = 12,18$. При учете множителя Ω получим: $\rho(0, 0)/\rho(0, 120) = 2,65$; $\rho(0, 0)/\rho(120, 120) = 8,07$. Таким обра-

Таблица 1

Значения функции $\Omega(\varphi_1, \varphi_2)/\Omega(0, 0)$ ($n=5$) для различных φ_1 и φ_2

φ_2	φ_1°					
	0	10	100	110	120	130
-10	1,02	1,04	1,47	1,42	1,35	1,27
0	1,00	1,02	1,45	1,41	1,34	1,26
10	1,02	1,03	1,45	1,41	1,35	1,27
100	1,45	1,45	1,74	1,70	1,64	1,64
110	1,41	1,41	1,79	1,66	1,60	1,52
120	1,34	1,35	1,64	1,60	1,53	1,46
130	1,26	1,27	1,57	1,52	1,46	1,37
-130	1,26	1,27	1,59	1,54	1,48	1,41
-120	1,34	1,35	1,67	1,62	1,56	1,48
-110	1,41	1,42	1,74	1,69	1,62	1,54
-100	1,45	1,47	1,78	1,74	1,67	1,59

Таблица 2

Значения функции $\Omega(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)/\Omega(0, 0, 0)$ при различных φ_1, φ_2 и φ_3

φ_1 *				φ_1 **		
φ_2°	0	120	240	0	120	240
0	1,00	1,46	1,46	1,46	1,97	1,97
120	1,66	1,92	1,95	1,92	2,17	2,25
240	1,66	1,95	1,92	1,95	2,24	2,25

* $\varphi_3=0^\circ$; ** $\varphi_3=120^\circ$.

зом, множитель Ω , как и при $n=4$, смягчает различие между вероятностями различных конформаций.

О корреляции между углами φ_1 и φ_2 . При $U(\varphi_1, \varphi_2)=u(\varphi_1)+u(\varphi_2)$: $e^{-\beta U(\varphi_1, \varphi_2)}=e^{-\beta u(\varphi_1)}e^{-\beta u(\varphi_2)}$. Если пренебречь в формуле (9) множителем Ω , то $\rho(\varphi_1, \varphi_2)=\rho(\varphi_1)\rho(\varphi_2)$ — углы φ_1 и φ_2 будут меняться независимо. Однако множитель $\Omega(\varphi_1, \varphi_2)$ не представляется в виде $a(\varphi_1)a(\varphi_2)$ ни при какой функции $a(\varphi)$! Поэтому учет этого множителя создает корреляцию между углами даже при U вида (10). На рис. 2 показана зависимость дополнительного потенциала $V(\varphi_1, \varphi_2; \beta)$ от угла φ_2 при различных фиксированных $\varphi_1=c$. Различие в форме кривых указывает на корреляцию φ_1 и φ_2 . При потенциалах вида (10) с узкими потенциальными ямами $u(r)$ корреляция, создаваемая Ω , видимо, не очень существенна. Применительно к реальным молекулам, по-видимому, нельзя задавать $U(\varphi_1, \varphi_2)$ формулой вида (10) [8]. Множитель Ω создает тогда между углами корреляцию, дополнительную к созданной силовым взаимодействием.

$n=6$. Здесь есть три угла внутреннего вращения φ_1, φ_2 и φ_3 (уже неравноправных). Влияние множителя $\Omega(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ на глубину потенциальных ям и корреляцию между углами иллюстрирует табл. 2 и рис. 3 (ср. с табл. 1 и рис. 2).

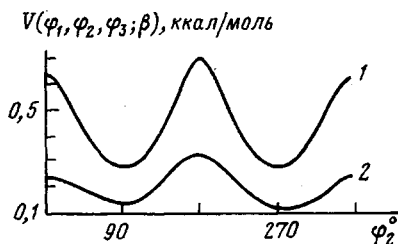


Рис. 3. Кривые $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3; \beta)$ при различных фиксированных $\varphi_1=\varphi_3=c$ (300°K , $n=6$); $c=0$ (1) и 120° (2)

Заключительные замечания

1. В работе выписана точная формула для $\Omega(\varphi_1)$ ($n=4$) и приближенная формула для $\Omega(\varphi_1, \varphi_2)$ ($n=5$). При $n \geq 6$ явные формулы становятся необозримо сложными и потому бесполезными. Заметим, что для цепочки, у которой абсолютно жесткими являются лишь валентные связи, формулы для дополнительного весового множителя существенно проще*.

* Этот множитель имеет вид: $D_1 = \left(1 - \frac{1}{4} \cos^2 \theta\right)^{0.5}$, $D_2 = \left[1 - \frac{1}{4} (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2)\right]^{0.5}$, $D_3 = \left[1 - \frac{1}{4} (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3) + \frac{1}{16} \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_3\right]^{0.5}$, и справедливо рекуррентное соотношение:

$$D_{k+2}^2 = D_{k+1}^2 - \frac{1}{4} \cos^2 \theta_{k+2} D_k^2 \quad [4], [5].$$

2. Дополнительный потенциал $V(\varphi, \beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega(\varphi)$ существенно от-

личен от константы. При температуре 300° К и одном угле внутреннего вращения ($n=4$) $\Delta V = \max_{\varphi} V(\varphi, \beta) - \min_{\varphi} V(\varphi, \beta) \approx 0,22$ ккал/моль; при $n=5$ $\Delta V \approx 0,6$ ккал/моль; при $n=6$ $\Delta V \approx 1$ ккал/моль. При дальнейшем росте n ΔV увеличивается [3].

3. Если потенциал внутреннего вращения имеет вид: $U(\varphi_1, \dots, \varphi_s) = u(\varphi_1) + \dots + u(\varphi_s)$, то учет $V(\varphi, \beta)$ приводит к уменьшению энергетических барьеров между различными конформациями и к возникновению зависимости между углами внутреннего вращения.

Если $u(\varphi)$ определяется экспериментально, то следует, по-видимому, считать, что $V(\varphi, \beta)$ уже учтено. В таком случае найденный экспериментально потенциал обязан зависеть от температуры.

Для длинных молекул ($n \gg 1$) самым интересным является вопрос о корреляции между углами внутреннего вращения. Корреляция эта быстро затухает с увеличением расстояния (вдоль цепочки). Учет зависимости между углами в статистической механике полимерных молекул, как мы думаем, не изменяет основных выводов: коэффициент (линейной) корреляции может быть равным нулю (или очень малым) [9]. Тем не менее подчеркнем, что если валентные связи и валентные углы рассматриваются как абсолютно жесткие, то ни при каких потенциалах $U(\varphi)$ нельзя считать углы внутреннего вращения $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_s$ меняющимися независимо.

Авторы благодарны И. П. Павлоцкому за ценные литературные указания, Л. В. Луневской за большую помощь при подготовке рукописи к печати, а также участникам семинара «Математические методы для исследования полимеров» за полезные дискуссии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Случай различных масс.

В основном тексте мы считали массы частиц одинаковыми ($m_k=1$, $k=1, 2, \dots, n$). В общем случае различных масс формула (3) имеет вид

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^n m_k \frac{\partial r_k}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial r_k}{\partial q_{\beta}}, \quad \alpha, \beta=1, 2, \dots, s$$

Здесь $r_k = (x_{3k-2}, x_{3k-1}, x_{3k})$. При вычислении матрицы f_{ij} нужно использовать скаляр-

ные произведения с весовыми множителями: $f_{ij} = (\text{grad } F_i, \text{grad } F_j) = \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \frac{\partial F_i}{\partial r_k} \frac{\partial F_j}{\partial r_k}$,

$i, j=1, 2, \dots, v$.

В этом случае утверждение леммы остается в силе.

2. Множитель $\Omega(\varphi)$ и искривленность конфигурационного пространства.

Множитель $\Omega(\varphi)$ имеет очевидный геометрический смысл: $dV = \Omega(\varphi) \prod_{k=1}^s d\varphi_k$

есть элемент объема конфигурационного пространства системы. С этой точки зрения $\Omega(\varphi)$ вполне аналогичен якобиану $I(q)$, возникающему при использовании криволинейных координат q . Имеется, однако, и принципиальное отличие. При отсутствии абсолютно жестких связей конфигурационное пространство плоское, и можно выбрать координаты так, чтобы $I(q) = \text{const}$.

При наличии геометрических связей конфигурационное пространство M искривлено. (В нашем случае M есть пересечение $2n-3$ сфер в $3n$ -мерном евклидовом пространстве.) Из-за ненулевой кривизны M никаким выбором координат q нельзя убрать множитель $\Omega(q)$, дающий дополнительный «потенциал» $V(\varphi, \beta)$.

Это положение дел можно сопоставить с исходной мыслью теории тяготения Эйнштейна: гравитационное взаимодействие есть проявление искривленности пространства (точнее, четырехмерного пространства — времени).

Институт прикладной математики АН СССР
Научно-исследовательский вычислительный
центр АН СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 50.
2. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
3. N. Gō, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 51, 4751, 1969.
4. M. Fixman, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 71, 3050, 1974.
5. Н. К. Балабаев, Э. Э. Шноль, Об углах внутреннего вращения углеродной цепочки, Препринт ИЦБИ АН СССР, Пущино, 1974.
6. Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, «Наука», 1966, стр. 31.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
8. Н. П. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 135, 1964.
9. Д. А. Светогорски, Классическая статистическая механика полимеров с голономными связями, Сообщения Объединенного института ядерных исследований, P17-11116, 11117, 11118, Дубна, 1977.

ON THE CLASSICAL GIBBS DISTRIBUTION FOR A HYDROGEN CHAIN

Balabaev N. K., Shnol E. E.

Summary

A simplified mechanical model of hydrogen chain is considered: the lengths of valent bonds and valent angles are fixed. For such a system the Gibbs distribution is written down. At the same time an additional multiplier $\Omega(\varphi)$ appears, the consideration of which seems to be essential. In this work an expression for $\Omega(\varphi)$ is obtained in the form of determinant, the elements of which are explicitly written down. The effect of $\Omega(\varphi)$ is considered using as an example small n (n is a number of carbon atoms). The presence of correlation between angles is observed even in absence of potential interaction.