

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 $\Omega(\phi)$, учет которого представляется существенным. В работе получено выражение для $\Omega(\phi)$ в виде определителя, элементы которого выписаны явно. Влияние $\Omega(\phi)$ 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 вероятности 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]. Переписав 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 $\Omega(\varphi_i)$ 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.

Ω(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 \mathbf{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 \mathbf{r}_1 : $q_1=x_1, q_2=x_2, q_3=x_3$; 2) сферические координаты вектора $\mathbf{e}_1=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$ относительно фиксированной сферической системы: $q_4=r_1, q_5=\theta_1, q_6=\alpha$; 3) сферические координаты $\mathbf{e}_2=\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2$ относительно (какой-нибудь) сферической системы с полярной осью вдоль \mathbf{e}_1 : $q_7=r_2, q_8=\theta_2, q_9=\beta$; 4) сферические координаты $\mathbf{e}_k=\mathbf{r}_{k+1}-\mathbf{r}_k$ ($k>2$) 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 \mathbf{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:

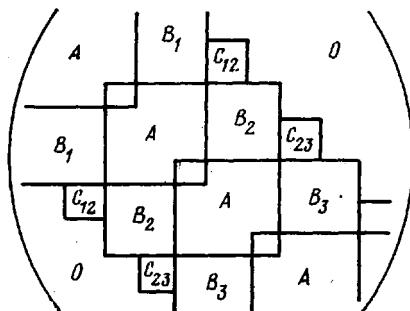
$$F_1(x) = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2, \quad F_3(x) = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|^2, \dots;$$

$$F_2(x) = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|^2, \quad F_4 = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2|^2, \dots.$$

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 $\theta_2=\theta_3=$

* Извещающее 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 $\varphi = 120^\circ$ и 240° . Разность значений потенциала в минимумах Δu составляет $\sim 0,7 - 0,9$ ккал/моль [6]. Дополнительный потенциал $V(\varphi, \beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega(\varphi)$ не изменяет существенно характера $u(\varphi)$, но суммарный потенциал $u(\varphi) + V(\varphi, \beta)$ является более плавным. При температуре 300°K разность между минимумами умень-

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

$n=5$. Функция $\Omega^2(\phi_1, \phi_2)$ является тригонометрическим полиномом, содержащим более 40 слагаемых. Мы выпишем здесь только члены с наибольшими коэффициентами: $\Omega(\phi_1, \phi_2) = [442 - 212,5(\cos^2 \phi_1 + \cos^2 \phi_2) + 70,3 \cos^2 \phi_1 \cos^2 \phi_2]^{0,5}$.

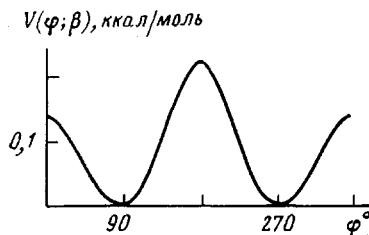


Рис. 1

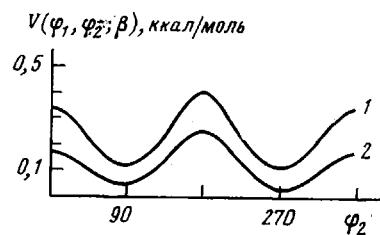


Рис. 2

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

Рис. 2. Кривые $V(\phi_1, \phi_2; \beta)$ при различных фиксированных $\phi_1=c$. 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

$$\rho(\phi_1, \phi_2) = \frac{1}{\Phi(\beta)} e^{-\beta U(\phi_1, \phi_2)} \Omega(\phi_1, \phi_2), \quad \Phi(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\beta U(\phi_1, \phi_2)} \Omega(\phi_1, \phi_2) d\phi_1 d\phi_2 \quad (9)$$

Представление о роли $\Omega(\phi_1, \phi_2)$ можно получить, рассмотрев потенциал U вида

$$U(\phi_1, \phi_2) = u(\phi_1) + u(\phi_2) \quad (10)$$

Если $u(\phi)$ минимальна вблизи $\phi=0$ и $\phi=\pm 120^\circ$, то наиболее существенными являются значения Ω в окрестности минимумов (табл. 1). Пусть, скажем, минимум $u(\phi)$ при $\phi=0^\circ$ 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 $\Omega(\phi_1, \phi_2)/\Omega(0, 0)$ ($n=5$) 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).

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:

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

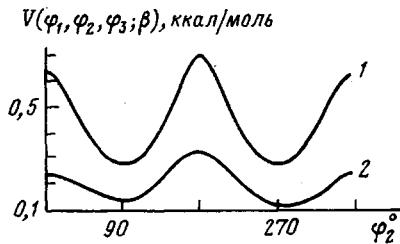


Рис. 3. Кривые $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3; \beta)$ при различных фиксированных $\varphi_1=\varphi_3=c$ (300° K, $n=6$): $c=0$ (1) и 120° (2)

2. Дополнительный потенциал $V(\varphi, \beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega(\varphi)$ существенно отличен от константы. При температуре 300° К и одном угле внутреннего вращения ($n=4$) $\Delta V = \max_{\varphi} V(\varphi, \beta) - \min_{\varphi} V(\varphi, \beta) \approx 0,22 \text{ ккал/моль}$; при $n=5 \Delta V \approx 0,6 \text{ ккал/моль}$; при $n=6 \Delta V \approx 1 \text{ ккал/моль}$. При дальнейшем росте $n \Delta V$ 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

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

Здесь $\mathbf{r}_k = (x_{3k-2}, x_{3k-1}, x_{3k})$. При вычислении матрицы f_{ij} нужно использовать скалярные произведения с весовыми множителями: $f_{ij} = (\operatorname{grad} F_i, \operatorname{grad} F_j) = \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \frac{\partial F_i}{\partial \mathbf{r}_k} \frac{\partial F_j}{\partial \mathbf{r}_k}$,

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

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. *M. B. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 50.
2. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
3. *N. Gö, 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 НЦБИ 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, Р17-11116, 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.