取特定末端距约束下的正则配分函数

2021年1月5日 星期二　　下午4:32

- 自由单链在正则系综条件下按玻尔兹曼分布的概率涨落，$\vec{R}$也是涨落的。

- 如果约束一根链取某固定末端距$\vec{R}$，则与自由条件相比，体系只能取部分构象，即满足 $\sum_{j=1}^{n}\vec{r}_j=\vec{R}$ 的构象。在正则系综平衡态下，配分函数

$$Z_{\vec{R}} = \int_{I_{\vec{R}}} d\{\vec{r}_j,\vec{p}_j\} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{\vec{p}_j,\vec{r}_j\})}{k_BT}\right)$$

其中 $I_{\vec{R}}$ 是所有满足 $\sum_j\vec{r}_j=\vec{R}$ 的部份 $\{\vec{p}_j,\vec{r}_j\}$。

利用 δ 函数上式

$$\Leftrightarrow Z_{\vec{R}} = \int_{I} d\{\vec{r}_j,\vec{p}_j\} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{\vec{p}_j,\vec{r}_j\})}{k_BT}\right) \delta\left(\vec{R}-\sum_j\vec{r}_j\right)$$

其中 I 是所有$\{\vec{p}_j,\vec{r}_j\}$，依照自由结合链正则配分函数的推导，可达到

$$Z_{\vec{R}} = Z_0 \int_{\{\vec{r}_j\}} d\vec{r}_1\cdots d\vec{r}_n \exp\left[-\frac{1}{k_BT}\sum_j u(\|\vec{r}_j\|)\right]\delta\left(\vec{R}-\sum_k\vec{r}_k\right)$$

其中 $Z_0=(2\pi m k_BT)^{3n/2}$。自由连结链的势函数 $u(\|\vec{r}_j\|)$ 满足，

$$\exp\left[-\frac{1}{k_BT}u(\|\vec{r}_j\|)\right]=\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{k}}\,4\pi b^2\psi(\|\vec{r}_j\|)\ ,\quad \text{其中 } \psi(\|\vec{r}\|)=\frac{1}{4\pi b^2}\delta(\|\vec{r}\|-b)$$

$$\text{原式} \Leftrightarrow Z_{\vec{R}} = Z_0\int_{\mathbb{R}^{3n}} d\vec{r}_1\cdots d\vec{r}_n \left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}} \delta(\|\vec{r}_1\|-b)\cdots\delta(\|\vec{r}_n\|-b)\,\delta\left(\vec{R}-\sum_k\vec{r}_k\right)$$

$$= Z_0\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}(2\pi)^{-3}\int_{\mathbb{R}^{(3n+3)}} d\vec{r}_1\cdots d\vec{r}_n\, d\vec{k}\ \delta(\|\vec{r}_1\|-b)\cdots\delta(\|\vec{r}_n\|-b)\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R})\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1)\cdots\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_n)$$

$$= Z_0\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}(2\pi)^{-3}\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{R})\left[\int_{\mathbb{R}^{3n}} d\vec{r}\ \delta(\|\vec{r}\|-b)\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})\right]^n$$

之前推导过，

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\ \delta(\|\vec{r}\|-b)\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) = 4\pi b^2\,\frac{\sin(kb)}{kb} \approx 4\pi b^2\exp\left(-\frac{1}{6}k^2b^2\right)\ ,\quad kb\ll 1$$

$$\therefore\ Z_{\vec{R}} = Z_0\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}(2\pi)^{-3}(4\pi b^2)^n\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{R})\exp\left(-\frac{1}{6}nk^2b^2\right)\ ,\quad kb\ll 1$$

$$= Z_0\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}(2\pi)^{-3}(4\pi b^2)^n\left(\frac{6\pi}{nb^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{3\|\vec{R}\|^2}{2nb^2}\right)\ ,\quad kb\ll 1$$

$$= Z_0 Z_1\left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{3\|\vec{R}\|^2}{2nb^2}\right)\ ,\quad kb\ll 1$$

其中 $Z_1=(4\pi b^2)^n\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}$，且之前推导过，自由连结链自由状态的正则配分函数是 $Z=Z_0Z_1$

自由连结链末端距向量取 $\vec{R}$ 的概率密度 $\Phi(\vec{R})=\left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{3\|\vec{R}\|^2}{2nb^2}\right)$，故

$$Z_{\vec{R}} = Z\,\Phi(\vec{R})$$

$$\ln Z_{\vec{R}} = \ln Z + \ln\Phi(\vec{R}) = \ln Z + \ln\left[\left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] - \frac{3\|\vec{R}\|^2}{2nb^2}$$

Altenberger and Dahler (1990) J. Chem. Phys. 92:3100
Kloczkowski et al. (1991) J. Chem. Phys. 95:7025
Altenberger and Dahler (1991) J. Chem. Phys. 95:7017

Hermans (1991) Macromolecules 24:4152
J. Chem. Phys. 95:2223

Altenberger and Dahler (1994) J. Chem. Phys. 100:3233

Dayantis (1995) Eur. Polym. J. 31:203