自由结合链的正则配分函数

2020年12月29日 星期二　　下午11:20

- 我们考虑一根由 $n+1$ 个质量为 m 的质点连结而成的链，$\vec{r}_i$，$\vec{p}_i$，$i=0,\cdots,n$ 分别是这些质点的坐标和动量。

- 这 $n+1$ 个质点的哈密顿量

$$\mathcal{H}(\{\vec{p}_i,\vec{R}_i\}) = \sum_{i=0}^{n}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\{\vec{R}_i\}),$$

Eduards and Goodyear (1972) J. Phys. A 5: 965, 5: 1188
Fokker–Planck equation of a polymer chain (FLC)

- $V(\{\vec{R}_i\})$ 是这一系统的势能，包括以下几种贡献
  1) 高分子链的共价连接，第 $i-1$ 与第 i 个质点间的势 $u_i(\vec{R}_i-\vec{R}_{i-1})$。假设这一势能对每对相邻质点都是相同的，且只依赖距离大小（各向同性），则 $u_i = u(\|\vec{R}_i-\vec{R}_{i-1}\|)$，$i=1,\cdots,n$，
  2) 质点之间的非共价相互作用 例如 排除体积作用（自回避链），范德华，静电力等。
  3) 外场作用。

Glatting et al. (1995) Colloid Polym. Sci. 273: 32
Canonical ensemble average of FLC
M 26: 6085 (1993)
Macromol. Theor. Simul. 3: 575 (1993)

- 第 1) 种是高分子链问题固有的，设 2)、3) 类贡献为零，$V(\{\vec{R}_i\}) = \sum_{i=0}^{n} u(\|\vec{R}_i-\vec{R}_{i-1}\|)$

- 考虑该链与一个温度为 T 的大热源交换（恒温），正则配分函数

$$Z(T) = \int_{\Gamma'} d\{\vec{p}_i,\vec{R}_i\} \exp(-\mathcal{H}/(k_BT))\,\delta(\vec{R}_0)\,\delta(\vec{p}_0)$$

Yamakawa 的书是 overdamped limit 的情况

Γ' 是所有可取的状态 $\{\vec{p}_i,\vec{R}_i\}$，$\delta(\vec{R}_0)$ 和 $\delta\{\vec{p}_0\}$ 把第一个质点设为固定在坐标原点。能这么做是因为在没有外场的情况下，$\mathcal{H}$ 是空间平移不变的。记 $\vec{r}_i \equiv \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$，$i=1,\cdots,n$，则

$$Z(T) = \int_{\Gamma} d\{\vec{p}_i\,\vec{r}_i\} \exp(-\mathcal{H}/(k_BT))$$

此处 Γ 是所有可取的状态 $\{\vec{p}_i,\vec{r}_i\}$ 的集合。

$$= \int_{\Gamma} d\{\vec{p}_i,\vec{r}_i\} \exp\left[-\frac{1}{k_BT}\sum_{i=1}^{n}\vec{p}_i^{\,2}/(2m)\right]\exp\left[-\frac{1}{k_BT}V(\{\vec{r}_i\})\right]$$

$$= Z_0\int d\vec{r}_1\cdots d\vec{r}_n \exp\left[-\frac{1}{k_BT}\sum_{i=1}^{n}u(\|\vec{r}_i\|)\right]$$

$$= Z_0\left(\int d\vec{r}\exp\left[-\frac{1}{k_BT}u(\|\vec{r}\|)\right]\right)^n$$

此处假设 $u(\|\vec{r}_i\|) = u(\|\vec{r}\|)\ \forall i$

其中
$$Z_0 = \int d\vec{p}_1\cdots d\vec{p}_n \exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_{i=1}^{n}\vec{p}_i^{\,2}/(2m)\right)$$
$$= \left(\int d\vec{p}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\vec{p}^{\,2}/(2m)\right)\right)^n$$
$$= (2\pi m k_BT)^{3n/2}$$

- 系统取任一状态 $(\vec{p}_i,\vec{r}_i)$ 的概率密度（Boltzmann 分布）

$$p(\vec{p}_i,\vec{r}_i) = Z^{-1}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{p}_i,\vec{r}_i)}{k_BT}\right)$$
$$= Z^{-1}\exp\left[-\frac{1}{k_BT}\sum_j\left(\frac{\vec{p}_j}{2m}+u(\|\vec{r}_j\|)\right)\right]$$

假设 $u(\|\vec{r}\|)$ 满足简谐振子势 $u(\|\vec{r}\|) = \frac{1}{2}k(\|\vec{r}\|-b)^2$，其中 k 是弹簧系数，b 是弹簧的平衡长度。该式可与 δ 函数相联系。由狄拉克 δ 函数的极限表示，

$$\delta(x-a) = \lim_{\varepsilon\to0^+}\frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}}\exp\left[-\frac{1}{2\varepsilon}(x-a)^2\right]$$

当 $k\to\infty$ 时，有

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

其中 $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi b^2}\delta(\|\vec{r}\|-b)$ 是半径为 b 的球面上的均匀分布。

$$\therefore\ p(\vec{r}_i,\vec{p}_i) = Z^{-1}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_j\frac{\vec{p}_j}{2m}\right)\cdot\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_k\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{k}}\,\delta(\|\vec{r}_k\|-b)\right)$$
$$= Z^{-1}\left(\frac{2\pi k_BT}{k}\right)^{\frac{n}{2}}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_j\vec{p}_j/(2m)\right)\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_k\delta(\|\vec{r}_k\|-b)\right)$$

$$\therefore\ p(\vec{r}_i,\vec{p}_i) = Z^{-1}\exp\left(-\frac{}{k_BT}\sum_j\frac{}{2m}\right)\cdot\exp\left(-\frac{}{k_BT}\sum_k\sqrt{}\ \frac{}{K}\ \delta(\|\vec{r}_k\|-b)\right)$$

$$= Z^{-1}\left(\frac{2\pi k_BT}{K}\right)^{\frac{n}{2}}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_j \vec{p}_j/(2m)\right)\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\sum_k\delta(\|\vec{r}_k\|-b)\right)$$

末端距 $\vec{R}=\sum_j\vec{r}_j$ 的均方值

$$\langle\vec{R}^2\rangle = \int_\Gamma \vec{R}^2\, p(\vec{r}_j,\vec{p}_j)\, d\{\vec{r}_j,\vec{p}_j\} = \int_\Gamma\left(\sum_k\vec{r}_k\right)\cdot\left(\sum_l\vec{r}_l\right)p(\vec{r}_j,\vec{p}_j)\, d\{\vec{r}_j,\vec{p}_j\}$$

$$=$$

$$Z(T) = Z_0\left[\int d\vec{r}\left(\frac{2\pi k_BT}{K}\right)^{\frac{1}{2}}4\pi b^2\,\psi(\vec{r})\right]^n$$

$$= Z_0\left(\frac{2\pi k_BT}{K}\right)^{\frac{n}{2}}(4\pi b^2)^n$$