Письма в ЖЭТФ, том 59, вып.8, стр.535 - 538 ©1994 г. 25 апреля

ЭНЕРГИЯ УЗЛОВ И КЛАСС УНИВЕРСАЛЬНОСТИ НАБУХШЕЙ КОЛЬЦЕВОЙ НЕЗАУЗЛЕННОЙ ГОМОПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

В.Г.Озоль-Калнин

Институт химии древесины

LV 1006 Рига, Латвия

Поступила в редакцию 9 ноября 1993 г.

После переработки 15 марта 1994 г.

Предложен новый метод учета топологических ограничений в полимерных системах на основе функционалов энергии узлов и зацеплений. Показано, что фрактальная размерность набухшей кольцевой незаузленной гомополимерной цепи $\mathcal{D} = 4/3$

Одной из основных проблем аналитической теории полимерных узлов и зацеплений является выявление удобных для вычисления геометрических характеристик траекторий цепи или цепей, не обязательно топологических инвариантов, но правильно отражающих тенденцию полимерных цепей заузливаться и зацепляться. Особый интерес представляют энергетические характеристики узлов и зацеплений [1–3]. По траектории $\vec{\gamma}(u)$ узла или зацепления вычисляется энергия. Минимум энергии по всем реализациям данного типа узла или зацепления является топологическим инвариантом. Число типов узлов, для которых существует реализация с энергией, не превосходящей E, возрастает примерно экспоненциально по E. Ключевая идея: убыль энтропии, обусловленную топологическими ограничениями, оценивать посредством функционала энергии, зависящего от параметра λ. Оказывается, что $\lambda = 3\mathcal{D}/2$, где $\mathcal{D}$ – фрактальная размерность траектории полимерной цепи. Возникающая замкнутая система уравнений позволяет найти $\mathcal{D}$,

Для спрямляемой кривой $\vec{\gamma}(u)$ длина L и параметра λ, где $2 \leq \lambda < 3$, определим функционалы энергии:

$$E_\lambda(\vec{\gamma}) = \left\{ \int\int (|\vec{\gamma}(u) - \vec{\gamma}(v)|^{-\lambda} - D(\vec{\gamma}(u), \vec{\gamma}(v))^{-\lambda}) \times \right.$$

$$\left. \times |\dot{\vec{\gamma}}(u)||\dot{\vec{\gamma}}(v)| du\, dv \right\}^{1/(\lambda-1)} L^{(\lambda-2)/(\lambda-1)}, \tag{1}$$

$$\tilde{E}_\lambda(\vec{\gamma}) = \left\{ \frac{1}{4\pi} \int\int \frac{|(\dot{\vec{\gamma}}(u), \dot{\vec{\gamma}}(v), \vec{\gamma}(u) - \vec{\gamma}(v))|}{|\vec{\gamma}(u) - \vec{\gamma}(v)|^{\lambda+1}} du dv \right\}^{1/(\lambda-1)} L^{(\lambda-2)/(\lambda-1)}, \tag{2}$$

где $|\vec{\gamma}(u) - \vec{\gamma}(v)|$ – расстояние и $D(\vec{\gamma}(u), \vec{\gamma}(v))$ – кратчайшее расстояние вдоль кривой между $\vec{\gamma}(u)$ и $\vec{\gamma}(v)$. Функционалы (1) и (2) можно использовать и при $\lambda \geq 3$, если ввести подходящее обрезание при интегрировании. Для зацеплений $D(\vec{\gamma}(u), \vec{\gamma}(v)) = \infty$, если $\vec{\gamma}(u)$ и $\vec{\gamma}(v)$ принадлежат разным компонентам.

Функционалы (1) и (2) имеют сходный физический смысл и инвариантны относительно изменения масштаба. Приведем ряд свойств [2, 3] при $\lambda = 2$: $\tilde{E}_2(\vec{\gamma})$ является усреднением числа двойных пересечений по проекциям $\vec{\gamma}(u)$ на плоскости, $E_2(\vec{\gamma})$ конформно инвариантен [3]; пусть T – произвольный элемент группы Мебиуса (всех конформных преобразований); если $\vec{\gamma}(u)$ и

$T(\vec{\gamma}(u))$ содержатся в R^3, то $E_2(\vec{\gamma}) = E_2(T(\vec{\gamma}))$, если $T(\vec{\gamma})$ проходит через ∞, то $E_2(\vec{\gamma}) = E_2(T(\vec{\gamma})) + 4$.

Пусть для изотопического типа узла $\vec{\gamma}$ минимально возможное число двойных пересечений в проекции на плоскость будет $c[\gamma]$, тогда $E_2(\vec{\gamma}) \geq 2\pi c[\vec{\gamma}] + 4$. Число различных типов узлов $K_2(E)$, имеющих представителя с $E_2(\vec{\gamma}) \leq E$, ограничено сверху [3]:

$$K_2(E) \leq 2 \cdot 24^{(E-4)/2\pi}. \tag{3}$$

Экспоненциальная оценка снизу для $K_2(E)$ вытекает из следующих соображений. Число типов узлов с двумя мостами возрастает [4] примерно как $2^n/6$, где $c[\vec{\gamma}] \leq n$. Узел с двумя мостами и с $c[\vec{\gamma}] \leq m$ можно так расположить внутри цилиндра, что $E_2(\vec{\gamma}) \leq l_0 + l_1 m$ для констант l_0 и $l_1 > 0$.

Пусть $K_\lambda(E)$ – число различных типов узлов, имеющих представителя с энергией $E_\lambda(\vec{\gamma}) \leq E$, аналогично $\tilde{K}_\lambda(E)$ для (2). С функционалом (2) в данном контексте обращаться проще, и [4]

$$2^E \leq \tilde{K}_2(E) \leq 2 \cdot 24^E. \tag{4}$$

Используя неравенства из теории выпуклых функций [5], заметим, что $\tilde{E}_\lambda(\vec{\gamma})$ – строго возрастающая функция от λ, отсюда и из правой части (4) следует экспоненциальная оценка для $\tilde{K}_\lambda(E)$ сверху. Экспоненциальную оценку снизу для $\tilde{K}_\lambda(E)$ можно доказать тем же способом, как указано выше для $K_2(E)$.

Пусть $\vec{\gamma}(u)$ – типичный представитель из ансамбля цепей с длиной звена l, числом звеньев N и фрактальной размерностью $\mathcal{D}$.

Эвристический принцип: параметр $\lambda = 3\mathcal{D}/2$. Мотивация. В траектории кольцевой незаузленной цепи рассмотрим две подцепи из n_1 и n_2 звеньев соответственно, обе подцепи находятся внутри шара радиуса r. Оценим вклад "топологического взаимодействия" двух подцепей в убыль энтропии, исходя из аналогии [6] с движением заряженной частицы в магнитном поле. Средняя плотность энергии поля, создаваемого единичным током, протекающим по первой подцепи, внутри шара и вне тонкой трубы, осью которой служит первая подцепь, $\sim n_1^{2/\mathcal{D}} l/r^3$. Логарифмический множитель игнорируется. Размерность длины второй подцепи равна $\mathcal{D}$, отсюда безразмерная комбинация $n_1 n_2/(r/l)^{3\mathcal{D}/2}$ и $\lambda = 3\mathcal{D}/2$.

Математическое ожидание инварианта Гаусса по модулю зацепления двух подцепей $\sim [n_1 n_2/(r/l)^{3\mathcal{D}/2}]^{1/2}$. Значения n_1 и n_2 должны быть достаточно велики для выхода из области фантомного приближения.

Случай $\mathcal{D} = 2$ в рамках другой проблемы и иным способом изучался в [7], случай $\mathcal{D} = 3$, "the crumpled globule state", рассмотрен [8, 9] посредством отличающейся техники.

Проведем расчет $E_\lambda(\vec{\gamma})$, где $\lambda = 3\mathcal{D}/2$, для кольцевой незаузленной цепи. Вычислим содержимое в фигурных скобках в выражении (1). По поводу используемых стандартных сведений монографии [10, 11]. Пусть расстояние между 1-м и N_1-м звеньями цепи равно r, $N_2 = N - N_1$, $x \sim r/l$. Выражение для дифференциала вероятности

$$\sim (N_1 N_2)^{-(3+g)/\mathcal{D}} \exp\{-(N_1^{-\delta/\mathcal{D}} + N_2^{-\delta/\mathcal{D}})x^\delta\} x^{2+2g} dx, \tag{5}$$

где согласно [12] разумно предположить, что $\delta = \mathcal{D}/(\mathcal{D}-1)$. Дифференциал для содержимого в фигурных скобках получается из (5) умножением на $x^{-3\mathcal{D}/2}$.

Вторым вкладом с множителем $\sim \tilde{N}^{-3\mathcal{D}/2}$, где $\tilde{N} = \min\{N_1, N_2\}$, пренебрежем. Проинтегрировав и взяв частное, получим

$$\sim \{\Gamma[(6+4g-3\mathcal{D})/2\delta]/\Gamma[(3+2g)/\delta]\}\{N_1^{-\delta/\mathcal{D}} + N_2^{-\delta/\mathcal{D}}\}^{3\mathcal{D}/2\delta}, \tag{6}$$

где $\Gamma[\ ]$ – обозначает гамма-функцию. Проинтегрировав (6) от N_0 до $N - N_0$, умножив затем на N, получим

$$\sim N^{1/2} \int\limits_{\epsilon}^{1-\epsilon} [x^{-m} + (1-x)^{-m}]^{3/2m} dx = 4N^{1/2}\epsilon^{-1/2}[1 - \epsilon^{1/2}a(\mathcal{D})], \tag{7}$$

$$E_\lambda(\vec{\gamma}) \sim N[1 - (N_0/N)^{1/2}(3\mathcal{D}/2 - 1)^{-1}a(\mathcal{D})], \tag{8}$$

$$\frac{da}{d\mathcal{D}} = \frac{3(\mathcal{D}-1)^4}{4} \int\limits_{\epsilon}^{1-\epsilon} x^{-m}[x^{-m} + (1-x)^{-m}]^{3/2m-1} \ln\left(\frac{x^{-m}}{x^{-m} + (1-x)^{-m}}\right) dx, \tag{9}$$

где $\epsilon = N_0/N \ll 1$, $m = (\mathcal{D}-1)^{-1}$. При $\mathcal{D} < 3$ в интеграле (9) можно взять в качестве пределов интегрирования 0 и 1. Убыль энтропии происходит из-за незаузленности $A_0N - A(\mathcal{D})N^{1/2}$, где $A(\mathcal{D}) \sim (3\mathcal{D}/2 - 1)^{-1}a(\mathcal{D})$. Заметим, что $dA/d\mathcal{D} < 0$, так как $a(\mathcal{D}) > 0$ и $da/d\mathcal{D} < 0$. Данный подход не позволяет вычислять A_0, однако иногда удается обосновать, что $dA_0/d\mathcal{D} = 0$.

В качестве конкретного примера рассмотрим набухшую кольцевую гомополимерную цепь, образующую тривиальный узел. Покажем, что фрактальная размерность $\mathcal{D} = 4/3$.

1. *Вывод из соображений, связанных с неподвижной точкой ренормализационной группы.* Рассуждение как для заряженной цепи [10], но "топологическое отталкивание" задается показателем $\lambda = 3\mathcal{D}/2$. Два блоба размером L, находящиеся на расстоянии R друг от друга, вносят в убыль энтропии вклад $\sim (L/l)^2/(R/l)^\lambda$. Если взять две подцепочки из n блобов, n блобов образуют один суперблоб, то L/l переходит в $n^{1/\mathcal{D}}(L/l)$, соответственно R/l – в $n^{1/\mathcal{D}}(R/l)$. В неподвижной точке должно быть $n^{(2-\lambda)/\mathcal{D}} = 1$, отсюда $\lambda = 2$ и $\mathcal{D} = 4/3$.

2. *Метод Флори* [10, 11]. Пусть R – размер набухшего клубка, F – свободная энергия, T – абсолютная температура, B – второй вириальный коэффициент. Вириальный коэффициент изменяется из-за "топологического отталкивания", в режиме набухания $B \to B_* > 0$ при $N \to \infty$. Убыль энтропии из-за незаузленности $A_0N - A(\mathcal{D})N^{1/2}$. Разумно предположить, что $dA_0/d(R/l) = 0$, так как существенны только длинноволновые изменения конформаций цепи. При $N \to \infty$ из $d(F/T)/d(R/l) = 0$ и $\mathcal{D} = \ln N/\ln(R/l)$ следует уравнение

$$(R/l)^2 = (\mathcal{D}^2/6)(-dA/d\mathcal{D})N^{3/2}/\ln N + (B_*/2)N^3/(R/l)^3 \tag{10}$$

и при $N \to \infty$ соответственно $R/l \sim N^{3/4}(\ln N)^{-1/2}$.

Для самоизбегающей цепи на плоскости также $\mathcal{D} = 4/3$, см., например, обзор [13]. Конформная инвариантность функционала $E_2(\vec{\gamma})$ дает основание предположить, что при $N \to \infty$ траектория набухшей кольцевой незаузленной гомополимерной цепи также конформно инвариантна. Если это действительно так, то становится более понятным интригующее совпадение значений $\mathcal{D}$. И вытекает дополнительная информация о корреляционных функциях [14].

1. H.K.Moffatt, Nature **347**, 367 (1990).
2. M.H.Freedman and Z.-X.He, in H.K.Moffatt et al. (eds.), Topological Aspects of the Dynamics of Fluids and Plasmas, 219. 1992 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.
3. S.Bryson, M.H.Freedman, Z.-X.He, and Z.Wang, Bull. Amer. Math. Soc. **28**, 99 (1993).
4. C.Ernst and D.W.Sumners, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. **102**, 303 (1987).
5. Edwin F.Beckenbach and Richard Bellman, Inequalities. Springer-Verlag Berlin. Göttingen. Heidelberg 1961.
6. S.F.Edwards, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **91**, 513 (1967).
7. А.Н.Семенов, ЖЭТФ **91**, 122 (1986).
8. A.Yu.Grosberg, S.K.Nechaev, E.I.Shakhnovich, J.Phys. (France) **49**, 2095 (1988).
9. А.Ю.Гросберг, И.Рабин, Ш.Хавлин, А.Нир, Биофизика **38**, 75 (1993).
10. Pierre-Gilles de Gennes, Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1979 (Русский перевод: М.: Мир, 1982).
11. А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов. Статистическая физика макромолекул, М.: Наука, 1989.
12. P.Pincus, Macromolecules **9**, 386 (1976).
13. K.De'Bell and Turab Lookman, Rev. Mod. Phys. **65**, 87 (1993).
14. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов, М.: Наука, 1989.