

эта формула справедлива, если стоящее в ней среднее значение коммутатора отлично от нуля.

Будучи четной функцией ω , выражение (1) вещественно, так что является асимптотикой функции $\alpha'(\omega)$. С другой стороны, из (123,15) имеем при $\omega \rightarrow \infty$

$$\alpha'(\omega) \approx -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^{\infty} \xi \alpha''(\xi) d\xi$$

(здесь учтена нечетность функции $\alpha''(\xi)$). Сравнив это выражение с (1), найдем следующее «правило сумм» для $\alpha''(\omega)$:

$$\int_0^{\infty} \omega \alpha''(\omega) d\omega = \frac{i\pi}{2\hbar} \langle \hat{x}\hat{x} - \hat{x}\hat{x} \rangle. \quad (2)$$

§ 127. Флуктуации изгиба длинных молекул

В обычных молекулах сильное взаимодействие атомов сводит внутримолекулярное тепловое движение лишь к малым колебаниям атомов около их положений равновесия, практически не меняющим форму молекулы. Совсем иной характер имеет поведение молекул, представляющих собой очень длинные цепи атомов (например, длинные полимерные углеводородные цепи). Большая длина молекулы, а также сравнительная слабость сил, стремящихся удержать равновесную прямолинейную форму молекулы, приводит к тому, что флуктуационные изгибы молекулы могут стать весьма значительными, вплоть до скручивания молекулы. Большая длина молекулы позволяет рассматривать ее как своеобразную макроскопическую линейную систему, и для вычисления средних значений величин, характеризующих ее изгиб, можно применить статистические методы (С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, 1939)¹⁾.

Будем рассматривать молекулы, имеющие вдоль своей длины однородное строение. Интересуясь лишь их формой, мы можем рассматривать такую молекулу как однородную сплошную нить. Форма этой нити определяется заданием в каждой ее точке вектора кривизны ρ , направленного вдоль главной нормали к кривой и по величине равного ее обратному радиусу кривизны.

Испытываемые молекулой изгибы являются, вообще говоря, слабыми в том смысле, что ее кривизна в каждой точке мала (ввиду большой длины молекулы это, разумеется, отнюдь не исключает того, что относительные смещения ее удаленных точек

¹⁾ В излагаемой теории молекула рассматривается как изолированная система, без учета ее взаимодействия с окружающими молекулами. Между тем в конденсированном веществе последнее может, разумеется, существенно влиять на форму молекул. Хотя применимость получающихся результатов к реальным веществам поэтому весьма ограничена, их вывод представляет заметный методический интерес.

могут оказаться весьма значительными). Для малых значений вектора ρ свободная энергия изогнутой молекулы (отнесенная к единице ее длины) может быть разложена по степеням компонент этого вектора. Поскольку свободная энергия минимальна в положении равновесия (прямолинейная форма, $\rho = 0$ во всех точках), то линейные члены в разложении отсутствуют, и мы получим

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ik} \rho_i \rho_k, \quad (127,1)$$

где значения коэффициентов a_{ik} представляют собой характеристику свойств прямолинейной молекулы (ее сопротивления изгибу) и ввиду предполагаемой однородности молекулы постоянны вдоль ее длины.

Вектор ρ расположен в нормальной (к линии молекулы в данной ее точке) плоскости и имеет в этой плоскости две независимые компоненты. Соответственно этому совокупность постоянных a_{ik} составляет двумерный симметричный тензор второго ранга в этой плоскости. Приведем его к главным осям и обозначим посредством a_1 и a_2 главные значения этого тензора (нить, в виде которой мы представляем себе молекулу, отнюдь не должна быть аксиально-симметричной по своим свойствам; поэтому a_1 и a_2 не должны быть равными). Выражение (127,1) примет в результате вид

$$F = F_0 + \frac{1}{2} (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2),$$

где ρ_1 и ρ_2 — компоненты ρ в направлении соответствующих главных осей.

Наконец, интегрируя вдоль всей длины молекулы, найдем полное изменение ее свободной энергии в результате слабого изгиба:

$$\Delta F_n = \frac{1}{2} \int (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl \quad (127,2)$$

(l — координата вдоль длины нити). Величины a_1 и a_2 , очевидно, непременно положительны.

Пусть t_a и t_b — единичные векторы вдоль направления касательных к нити в двух ее точках (точки a и b), разделенных участком длины l . Обозначим посредством $\theta = \theta(l)$ угол между этими касательными, т. е.

$$t_a t_b = \cos \theta.$$

Рассмотрим сначала случай такого слабого изгиба, при котором угол θ мал даже для удаленных точек. Проведем две плоскости, проходящие через вектор t_a и две главные оси тензора

a_{ik} в нормальной (в точке a) плоскости. При малых значениях θ квадрат угла θ^2 может быть представлен в виде

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2, \quad (127,3)$$

где θ_1 и θ_2 — углы поворота вектора t_b относительно вектора t_a в указанных двух плоскостях. Компоненты вектора кривизны связаны с функциями $\theta_1(l)$ и $\theta_2(l)$ соотношениями

$$\rho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \quad \rho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl},$$

и изменение свободной энергии при изгибе молекулы принимает вид

$$\Delta F_n = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl. \quad (127,4)$$

При вычислении вероятности флуктуации с заданными значениями $\theta_1(l) = \theta_1$ и $\theta_2(l) = \theta_2$ при некотором определенном l надо рассмотреть наиболее полное равновесие, возможное при этих значениях θ_1 и θ_2 (см. примечание на стр. 366). Другими словами, надо определить наименьшее значение свободной энергии, возможное при заданных θ_1 и θ_2 . Но интеграл вида

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 dl$$

при заданных значениях функции $\theta_1(l)$ на обоих пределах ($\theta_1(0) = 0$, $\theta_1(l) = \theta_1$) имеет минимальное значение, если $\theta_1(l)$ меняется по линейному закону. При этом

$$\Delta F_n = \frac{a_1 \theta_1^2}{2l} + \frac{a_2 \theta_2^2}{2l},$$

и поскольку вероятность флуктуации

$$\omega \sim \exp \left(-\frac{\Delta F_n}{T} \right)$$

(см. (116,7)), то для средних квадратов обоих углов получаем

$$\langle \theta_1^2 \rangle = \frac{lT}{a_1}, \quad \langle \theta_2^2 \rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

Средний же квадрат интересующего нас угла $\theta(l)$ равен

$$\langle \theta^2 \rangle = lT \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \quad (127,5)$$

Как и следовало ожидать, в этом приближении он оказывается пропорциональным длине отрезка молекулы между двумя рассматриваемыми точками,

Переход к изгибам с большими значениями углов $\theta(l)$ можно произвести следующим образом. Углы между направлениями касательных t_a , t_b , t_c в трех точках (a , b , c) нити связаны друг с другом тригонометрическим соотношением

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \varphi,$$

где φ — угол между плоскостями (t_a, t_b) и (t_b, t_c) . Усредняя это выражение и имея в виду, что флуктуации изгиба различных участков ab и bc молекулы (при заданном направлении касательной t_b в средней точке) в рассматриваемом приближении статистически независимы, получим

$$\langle \cos \theta_{ac} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \rangle \langle \cos \theta_{bc} \rangle$$

(член же с $\cos \varphi$ при усреднении вообще исчезает).

Это соотношение означает, что среднее значение $\langle \cos \theta(l) \rangle$ должно быть мультипликативной функцией от длины l участка молекулы между двумя заданными точками. С другой стороны, для малых значений $\theta(l)$ должно быть, согласно (127,5),

$$\langle \cos \theta(l) \rangle \approx 1 - \frac{\langle \theta^2 \rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a},$$

где введено обозначение

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

Функция, удовлетворяющая обоим этим требованиям, есть

$$\langle \cos \theta \rangle = \exp \left(-l \frac{T}{a} \right). \quad (127,6)$$

Это и есть искомая формула. Отметим, что при больших расстояниях l среднее значение $\langle \cos \theta \rangle \approx 0$, что соответствует статистической независимости направлений достаточно удаленных участков молекулы.

С помощью формулы (127,6) легко определить средний квадрат расстояния R (считаемого по прямой) между обоими концами молекулы. Если $t(l)$ есть единичный вектор касательной в произвольной точке молекулы, то радиус-вектор между ее концами равен

$$R = \int_0^L t(l) dl$$

(L — полная длина молекулы). Написав квадрат интеграла в виде двойного интеграла и усредняя его, получим

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^L \int_0^L t(l_1) t(l_2) dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L \exp \left(-\frac{T}{a} |l_1 - l_2| \right) dl_1 dl_2.$$

Вычисление интеграла приводит к окончательной формуле

$$\langle R^2 \rangle = 2 \left(\frac{a}{T} \right)^2 \left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a} \right). \quad (127,7)$$

В случае низких температур ($LT \ll a$) эта формула дает

$$\langle R^2 \rangle = L^2 \left(1 - \frac{LT}{3a} \right); \quad (127,8)$$

при $T \rightarrow 0$ средний квадрат $\langle R^2 \rangle$ стремится, как и следовало, к квадрату L^2 полной длины молекулы. Если же $LT \gg a$ (высокие температуры или достаточно большие длины L), то

$$\langle R^2 \rangle = \frac{2La}{T}. \quad (127,9)$$

При этом $\langle R^2 \rangle$ пропорционален первой степени длины молекулы, так что отношение $\langle R^2 \rangle / L^2$ стремится при увеличении L к нулю.