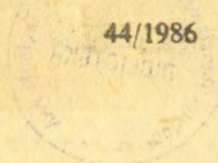


Michał Kość

STATYSTYKA ŁAŃCUCHÓW POLIMEROWYCH
Z WIĘZAMI TYPU SPLĄTANIA

44/1986



P. 269

WARSZAWA 1986



ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 18 listopada 1986 r.



56845



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 140 egz. Ark.wyd. 2,5 Ark.druk. 4,25

Oddano do drukarni w grudniu 1986 r.

Nr zamówienia 33/87.

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>

Michał Kość

Pracownia Fizyki Polimerów

IPPT PAN, Warszawa

STATYSTYKA ŁANCUCHÓW POLIMEROWYCH Z WIĘZAMI TYPU SPLĄTANIA

Streszczenie

W pracy zaproponowano prosty model łańcucha splątanego, w którym efekty splątania symulowane są przez nieskończone mały pierścień ograniczający ruchy łańcucha do ślizgania się wzdłuż konturu. Równowagowy rozkład konfiguracji takiego łańcucha określono, w asymptotycznym przybliżeniu długich łańcuchów, w zamkniętej i prostej postaci. Zbadano własności otrzymanego rozkładu, obliczono jego momenty.

Posługując się statystyką łańcucha z więzami typu splątania podjęto próbę opisu sieci łańcuchów splątanych. Obliczenia teoretyczne siły napięcia sieci poddanej jednoosiowej deformacji okazały się jakościowo zgodne z wynikami doświadczalnymi.

Przedstawiony w pracy model łańcucha z więzami może być w prosty sposób adaptowany do innych, niż splątania, problemów. Może być stosowany np. w teorii nukleacji, krystalizacji, teorii sieci z nietrwałymi węzłami itp..

Wstęp

Znajomość statystyki konfiguracyjnej łańcucha polimerowego, czyli rozkładu prawdopodobieństwa występowania różnych konfiguracji łańcucha, pozwala na określenie podstawowych średnich wielkości charakteryzujących cząsteczki polimerowe takie jak: średni kształt, promień bezwładności, anizotropia; umożliwia również obliczenie entropii łańcucha w dowolnym stanie, zgodnym z nałożonymi więzami.

Najprostsza definicja konfiguracji łańcucha zakłada, że konfiguracja określona jest przez zbiór wszystkich stanów, w których wektor koniec-koniec łańcucha zaczepionego swym początkiem w ustalonym punkcie jest stały i równy \underline{h} . Statystyka jest wówczas określona z pomocą funkcji gęstości rozkładu prawdopodobieństwa $w(\underline{h})$. Funkcja $w(\underline{h})$ jest w swej istocie bardzo zbliżona do funkcji błędzenia przypadkowego cząstki Browna. Stąd też za pierwsze, fundamentalne dla statystyki polimerowej, prace można uznać publikacje Rayleigha pochodzące z przełomu XIX i XX wieku^{1,2}. W latach trzydziestych i czterdziestych statystyką konfiguracyjną zajmowali się m.in. Kuhn³, Katchalski⁴, Chandrasekhar⁵, Treloar⁶, Debye⁷ - szersze omówienie znaleźć można w książce Volkensteina⁸.

Analogia między łańcuchem polimerowym i błędzeniem przypadkowym nie jest jednak pełna zakłada bowiem, że segmenty łańcucha nie oddziałują ze sobą tak, że mogą się nawet nawzajem przenikać. Wprowadzenie modeli bardziej zbliżonych do rzeczywistości tj. uwzględniających oddziaływania wywołuje ogromne komplikacje. Mimo to istnieje szereg prac poświęconych

temu problemowi a spośród autorów, którzy wnieśli największy wkład należy wymienić Flory'ego, Edwardsa, des Cloiseaux, deGennes'a, Ishare. Podstawowymi pozycjami literaturowymi omawiającymi statystykę łańcuchów z oddziaływującymi segmentami są książki Flory'ego^{19,10} i de Gennes'a¹¹.

W pracy niniejszej ograniczę się do rozważenia najprostszego modelu łańcucha, łańcucha swobodnie połączonych, nieoddziałujących segmentów, oraz stosowania prostych metod fizyki statystycznej. Inaczej będzie jednak postawiony sam problem. Otóż, w wielu typowych zagadnieniach fizyki polimerów spotykamy się z sytuacją, w której łańcuch polimerowy jest wskutek procesu fizycznego (sieciowanie, krystalizacja, splątanie) dzielony na części - podłańcuchy. Podział ten jest często nietrwały, co powoduje, że długości konturowe podłańcuchów mogą się zmieniać - punkt podziału przemieszcza się wzdłuż konturu pierwotnego łańcucha. Najprostszym modelem tego zjawiska jest przeslizgiwanie się łańcucha przez nieskończenie mały pierścień reprezentujący punkt podziału. Punkt podziału może mieć rozmaite interpretacje w zależności od rozważanego zjawiska fizycznego tj. może to być np. punkt kontaktu dwóch trwale splątanych łańcuchów lub też punkt kontaktu krystalitu i łańcucha, który ma się do tego krystalitu dołączyć w dalszej fazie krystalizacji.

Spośród różnych zastosowań modelu łańcucha z pierścieniem ograniczającym najbardziej naturalne jest zastosowanie go do symulacji splątanych łańcuchów.

Rola i znaczenie splątanych w układach polimerowych nie jest dotąd w pełni wyjaśniona. Nie ma jednak wątpliwości, że

splątania występują. Długie i giętkie łańcuchy polimerowe, które w rozcieńczonych roztworach występują w postaci pojedynczych, izolowanych kłębków, wraz ze wzrostem stężenia roztworu zaczynają się wzajemnie przenikać. Efekt ten potęguje się jeszcze w układach gęsto upakowanych takich jak stopy, sieci. Wzajemne przenikanie się kłębków o przypadkowych konfiguracjach wiąże się z przeplątaniem łańcuchów - powstają splątania. W sieciach splątania mogą mieć charakter trwały bowiem łańcuchy, których konce są trwale połączone z resztą sieci nie zawsze mogą się rozplątać.

Pomysł symulacji trwałego splątania przez mały pierścień stosowany był m.in. przez Ziabickiego¹² i Graessley'a¹³. Autorzy ci modelowali sieć łańcuchów splątanych przez układ dwóch łańcuchów połączonych z pomocą ślizgającego się węzła ("slip-link"). Model przedstawiony w poniższej pracy jest jeszcze prostszy, gdyż składa się tylko z jednego łańcucha z pierścieniem symulującym splątanie. W ten sposób ograniczamy się do rozważania podstawowego elementu sieci. Interesujące jest jakie są własności takiego prostego modelu, statystyka konfiguracyjna a także jak można posłużyć się tym modelem w rozwiązywaniu problemów dotyczących sieci splątanych.

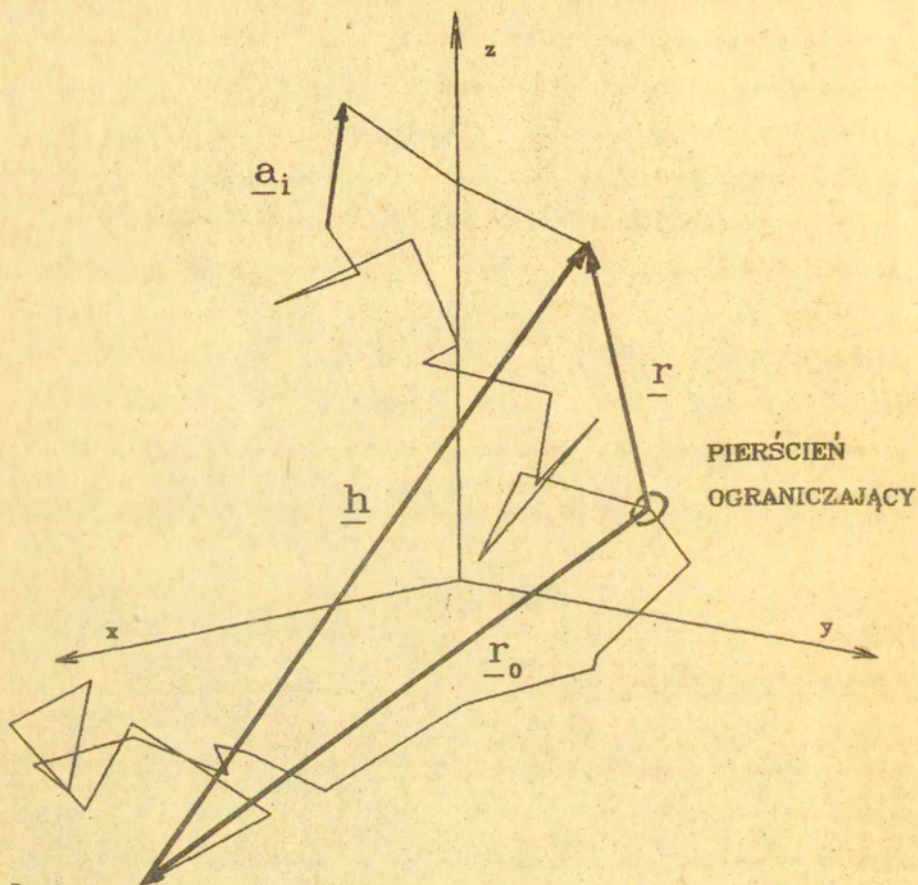
W pierwszej części pracy wyprowadzony zostanie wzór opisujący równowagowy rozkład konfiguracji łańcucha z więzami typu splątania nałożonymi przez pierścień ograniczający. Rozkład ten będący funkcją względnych położeń końców łańcucha w stosunku do punktu przyłożenia więzów określa, przy innym sformułowaniu zagadnienia, prawdopodobieństwo znalezienia któregoś z segmentów łańcucha swobodnego (o ustalonych końcach) w wybranym punkcie

przestrzeni odpowiadającym punktowi przyłożenia więzów. Przy takiej interpretacji otrzymany rozkład może mieć bardziej ogólne zastosowania i może być użyty np. w teorii nukleacji krystalizacji do wyznaczenia prawdopodobieństwa dołączenia się łańcucha amorficznego do istniejącego krystalitu.

Po omówieniu własności otrzymanego rozkładu konfiguracji łańcucha z więzom typu splątania przedstawiona zostanie próba zastosowania otrzymanej statystyki do modelowania sieci łańcuchów splątanych. Statystyka konfiguracyjna łańcucha z więzami zostanie zastosowana do obliczenia siły napięcia sieci łańcuchów splątanych poddanej jednoosiowej deformacji izochorycznej.

1. Statystyka łańcucha z więzom typu splątania

Rozważmy łańcuch N -swobodnie połączonych segmentów o długości jednostkowej. Nałożenie więzów typu splątania na taki łańcuch sprowadza się do nałożenia warunku, że jeden z segmentów łańcucha przechodzi przez ustalony punkt. Dopuszczamy, oczywiście ślizganie się łańcucha co sprawia, że istnieją $N+1$ możliwości zaczepienia łańcucha w ustalonym punkcie więzu tj. tyle ile jest punktów wyznaczających końce segmentów. Wprowadźmy układ współrzędnych którego początek umieszczony jest w ustalonym punkcie. Wówczas stan łańcucha (makrostan) scharakteryzować można przez dwa wektory \underline{r}_0 , \underline{r} wskazujące odpowiednio na początek i koniec łańcucha (rys.1). Podstawowe pytanie to ile



Rys.1

Model łańcucha z więzami typu splątania. Łańcuch składa się z N swobodnie połączonych segmentów przeslizgujących się przez mały pierścień. Segmenty opisane są przez wektory \underline{a}_i , $i=1...N$, o długości jednostkowej, $|\underline{a}_i|=1$. Konfigurację łańcucha definiują wektory \underline{r}_0 zaczepione w środku pierścienia ograniczającego, i wskazujące na końce łańcucha. Wektor koniec-koniec $\underline{h} = \underline{r} - \underline{r}_0$.

mikrostanów (konformacji) łańcucha swobodnie połączonych segmentów może zrealizować makrostan, w którym konce łańcucha znajdują się w pewnych otoczeniach $\Delta r_0, \Delta r$ punktów określonych przez r_0 i r . Stosunek liczby mikrostanów realizujących dany makrostan (Konfigurację) do całkowitej liczby mikrostanów daje prawdopodobieństwo wystąpienia konfiguracji czyli określa statystykę konfiguracyjną.

Miara liczby stanów łańcucha składającego się z N segmentów jest proporcjonalna do całki konfiguracyjnej Z_N postaci

$$Z_N = \int w(\underline{b}_1, \underline{b}_2, \dots, \underline{b}_N) \prod_{i=1}^N d\underline{b}_i \quad (1.1)$$

gdzie wektory $\underline{b}_1, \underline{b}_2, \dots, \underline{b}_N$ są wektorami koniec-koniec segmentów $1, \dots, N$, zaś $w(\underline{b}_1, \underline{b}_2, \dots, \underline{b}_N)$ jest funkcją wagową konfiguracji. Dla łańcucha swobodnie połączonych segmentów o stałej długości równej l funkcja wagowa

$$w(\underline{b}_1, \underline{b}_2, \dots, \underline{b}_N) = \prod_{i=1}^N \delta(\underline{b}_i^2 - l^2) \quad (1.2)$$

stąd

$$Z_N = (4\pi)^N \quad (1.3)$$

Wynik ten jest klasycznym rezultatem dla błądzenia przypadkowego ("random walk"). W przypadku rzeczywistego łańcucha polimerowego trzeba w zasadzie uwzględnić nieprzenikalność segmentów czyli odwołać się do tzw. "self avoiding walk" (SAW). Pozostaniemy jednak przy przybliżeniu wzajemnie przenikających się łańcuchów gdyż dokładne określenie liczby

stanów w SAW jest trudne, wiadomo zaś, że dla dużych wartości N poprawna całka konfiguracyjna różni się od całki podanej wzorem (1.3) o czynnik typu N^{-1} słabo zależny od N ($\gamma=7/6$)¹¹.

W analizowanym przypadku całki konfiguracyjnej łańcucha ślizgającego się należy uwzględnić fakt, że w zależności od tego, który z punktów łańcucha znajduje się w ustalonym punkcie więzu otrzymujemy różne mikrostanu. Mogą one różnić się tylko o translację, tzn. mogą zachowywać ten sam kształt makrocząsteczki, lecz mimo to są istotnie różne gdyż końce łańcucha znajdują się w różnych punktach. Warto zauważyć, że dla części mikrostanów przez punkt więzu może przechodzić więcej niż jeden segment wobec czego podanie tylko jednego numeru segmentu może być niejednoznaczne (tworzenie się pętli). Efekt ten, podobnie jak efekt SAW będzie jednak zaniedbany z powodu małego prawdopodobieństwa powstawania pętli.

Wobec powyższych argumentów jest, oczywiście, że całkowita liczba mikrostanów łańcucha ślizgającego się (mikrostanów określonych przez konfiguracje segmentów b_1, \dots, b_N oraz numer punktu przechodzącego przez punkt więzu) jest proporcjonalna do

$$Z_N = (N+1)(4\pi)^N \quad (1.4)$$

Czynnik $N+1$ występujący w (1.4) uwzględnia $N+1$ możliwości zaczepienia w punkcie więzu łańcucha o N segmentach.

Podobnie, dla łańcucha o określonej konfiguracji $\underline{r}_0, \underline{r}_1$, całkowita liczba mikrostanów będzie proporcjonalna do sumy

składników określających liczby mikrostanów przy ustalonym numerze segmentu przechodzącego przez punkt więzu

$$Z_N(\underline{r}, \underline{r}_0) = \sum_{n=0}^N Z_{n, N-n}(\underline{r}, \underline{r}_0) \quad (1.5)$$

gdzie $Z_{n, N-n}(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jest całką konfiguracyjną łańcucha o końcach w punktach $\underline{r}, \underline{r}_0$, którego n pierwszych segmentów łączy punkt \underline{r}_0 z punktem więzu, zaś pozostałe łączą punkt więzu z punktem \underline{r} przez punkt więzu.

Całkę konfiguracyjną $Z_{n, N-n}$ zdefiniować można analogicznie do wzoru (1.1) z funkcją wagową w zależną od $\underline{r}, \underline{r}_0$ i określoną przez następującą równość

$$w(\underline{b}_1, \dots, \underline{b}_N; \underline{r}, \underline{r}_0) = \delta(\underline{r}_0 - \sum_{j=1}^n \underline{b}_j) \delta(\underline{r} - \sum_{j=n+1}^N \underline{b}_j) \prod_{j=1}^N \delta(\underline{b}_j^2 - 1) \quad (1.6)$$

Jak widać z (1.1), (1.6) oraz (1.5)

$$Z_N(\underline{r}, \underline{r}_0) = \sum_{n=0}^N Z_n(\underline{r}_0) Z_{N-n}(\underline{r}) \quad (1.7)$$

gdzie $Z_n(\underline{r}_0)$, $Z_{N-n}(\underline{r})$ są całkami konfiguracyjnymi dla łańcuchów liczących odpowiednio n i $N-n$ segmentów

$$Z_n(\underline{r}_0) = \int \delta(\underline{r}_0 - \prod_{j=1}^n \underline{b}_j) \prod_{j=1}^n \delta(\underline{b}_j^{2-1}) d\underline{b}_j \quad (1.8)$$

$$Z_{N-n}(\underline{r}) = \int \delta(\underline{r} - \prod_{j=n+1}^N \underline{b}_j) \prod_{j=n+1}^N \delta(\underline{b}_j^{2-1}) d\underline{b}_j \quad (1.9)$$

W ten sposób problem znalezienia całki konfiguracyjnej łańcucha ślizgającego się został sprowadzony do znalezienia sumy iloczynów $2N$ całek dla łańcuchów bez ślizgania.

Gęstość rozkładu prawdopodobieństwa $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$ wystąpienia stanu określonego przez \underline{r} , \underline{r}_0 otrzymujemy dzieląc $Z_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ przez całkowitą liczbę stanów

$$W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) = \frac{Z_N(\underline{r}, \underline{r}_0)}{(N+1)(4\pi)^N} \quad (1.10)$$

Wygodnie jest rozpatrywać transformatę Fouriera funkcji rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$, czyli tzw. funkcję charakterystyczną, określoną przez

$$A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) = \int \exp(i\underline{q}\underline{r}) \exp(i\underline{q}_0\underline{r}_0) W(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (1.11)$$

Zgodnie ze wzorami (1.5), (1.7) wyraża się ona przez

$$A(\underline{q}, \underline{q}_0) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N A_n(\underline{q}) A_{N-n}(\underline{q}_0) \quad (1.12)$$

gdzie $A_n(q)$ i $A_{N-n}(q_0)$ są odpowiednio transformatami funkcji $Z_n(r)/(4\pi)^n$ i $Z_{N-n}(r_0)/(4\pi)^{N-n}$.

Dla łańcucha swobodnie połączonych segmentów (z możliwością wzajemnego przenikania się) funkcja charakterystyczna rozkładu $W_N(r)$:

$$\begin{aligned}
 A_n(q) &= \frac{1}{(4\pi)^n} \int \exp(iqr) Z_n(r) dr = \\
 &= \int \dots \int \exp(iqr) \delta(r - \sum_{j=1}^n b_j) \prod_{j=1}^n \delta(b_j^2 - 1) db_j dr = \\
 &= \prod_{j=1}^n \int \dots \int \exp(iqb_j) \delta(b_j^2 - 1) db_j = \\
 &= \left[\frac{\sin q}{q} \right]^n \tag{1.13}
 \end{aligned}$$

Stąd funkcja charakterystyczna $A_N(q, q_0)$ dla rozkładu $W_N(r, r_0)$

$$A_N(q, q_0) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \left[\frac{\sin q}{q} \right]^n \left[\frac{\sin q_0}{q_0} \right]^{N-n} \tag{1.14}$$

Sama funkcja rozkładu wyraża się zaś przez transformatę odwrotną

$$W(r, r_0) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \int \frac{dq dq_0}{(2\pi)^6} \exp(-iqr) \exp(-iq_0 r_0) \frac{\sin^n q}{q^n} \frac{\sin^{N-n} q_0}{q_0^{N-n}}$$

Całkowanie we wzorze (1.15) upraszcza się znacznie po dokonaniu przybliżenia asymptotycznego $N \gg 1$, które w wielu wypadkach ma dobrze określony sens fizyczny.

2. Przybliżenie asymptotyczne $N \gg 1$

a. Łańcuch z ustalonymi końcami bez więzów dodatkowych

Dla łańcucha N -swobodnie połączonych segmentów bez więzów dodatkowych oprócz zadanej odległości koniec-koniec funkcja rozkładu jest zgodnie ze wzorem (1.13) zadana przez

$$W_N(\underline{h}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-iqh) (\sin q/q)^N dq \quad (2.1)$$

Rozwijając funkcję $(\sin q/q)^N$ w szereg McLaurina mamy

$$\begin{aligned} \left[\frac{\sin q}{q} \right]^N &= 1 - \frac{N}{3!} q^2 + \left[\frac{N(N-1)}{2(3!)^2} + \frac{N}{5!} \right] q^4 - \left[\frac{N(N-1)(N-2)}{3!(3!)^3} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{N(N-1)}{3!5!} + \frac{N}{7!} \right] q^6 + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dla dużych wartości N i ustalonego q dominujący wkład do sumy

szeregu pochodzi od składników z najwyższą potęgą N przy danej potędze q . Stąd też przy $N \gg 1$

$$\left[\frac{\sin q}{q} \right]^N \approx 1 - \frac{Nq^2}{3!} + \frac{N^2q^4}{2(3!)^2} - \frac{N^3q^6}{3!(3!)^3} + \dots \approx \exp \left[- \frac{Nq^2}{3!} \right] \quad (2.3)$$

Przy tym przybliżeniu funkcji charakterystycznej funkcja rozkładu jest również gaussowska

$$W_N(\underline{h}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-iq\underline{h}) \exp(-Nq^2/3!) dq = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{3\underline{h}^2}{2N} \right] \quad (2.4)$$

Pokażemy, że otrzymane w ten sposób przybliżenie gaussowskie jest poprawnym przybliżeniem asymptotycznym funkcji rozkładu. W tym celu należy dokonać przejścia asymptotycznego $N \rightarrow \infty$ posługując się nie transformatą $A_N(q)$ lecz samą funkcją rozkładu $W_N(\underline{h})$. Przejścia asymptotycznego dla $W_N(\underline{h})$ można dokonać następująco. Rozwińmy w szereg funkcję $\exp(Nq^2/3!)A_N(q)$

$$\exp \left[\frac{Nq^2}{3!} \right] A_N(q) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i(N) q^{2i} \quad (2.5)$$

współczynniki $a_1(N)$ dane są przez

$$a_1(N) = \sum_{j=0}^1 a^{0}_{1-j}(N) \left[\frac{N}{3!} \right]^j \frac{1}{j!} \quad (2.6)$$

zaś a^0_k są współczynnikami rozwinięcia w szereg funkcji $(\sin q/q)^N$ (patrz wzór 2.2). Transformata $A_N(q)$ rozkładu $W_N(h)$ wyraża się wówczas przez

$$A_N(q) = \exp \left[\frac{Nq^2}{3!} \right] \sum_{l=0}^{\infty} a_1(N) q^{2l} \quad (2.7)$$

Z uwagi na silnie malejący czynnik eksponencjalny każdy wyraz szeregu (2.7) jest odwracalny w sensie transformaty Fouriera. Jak łatwo pokazać dokonanie odwrotnej transformaty Fouriera wyraz po wyrazie prowadzi do funkcji rozkładu:

$$W_N(h) = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \frac{\exp(-3h^2/2N)}{(3h^2/2N)^{1/2}} \quad (2.8)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} (-1/4)^l H_{2l+1} \left[\sqrt{\frac{3h^2}{2N}} \right] \sum_{j=0}^1 \frac{a^0_j(N)}{(1-j)! n^j}$$

Otrzymaliśmy w ten sposób znane⁹ rozwinięcie funkcji rozkładu w

szereg nieparzystych wielomianów Hermite'a ($H_{2i+1}(x)$). Dla $N \gg i$ zgodnie ze wzorem (2.2)

$$\frac{a_{j(N)}^0}{(N/3!)^j} \approx (-1)^j \frac{1}{j!} + O(1/N) \quad (2.9)$$

Zaniedbując wyrazy rzędu $1/N$ i mniejszego we współczynnikach a_j mamy

$$W_N(\underline{h}) = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \frac{\exp(-3\underline{h}^2/2N)}{(3\underline{h}^2/2N)^{1/2}} \sum_{i=0}^{\infty} (-1/4)^i H_{2i+1} \left[\sqrt{\frac{3\underline{h}^2}{2N}} \right] \sum_{j=0}^i \frac{(-1)^j}{(i-j)! n^j} \quad (2.10)$$

Wszystkie współczynniki przy wielomianach rzędu $i > 1$ znikają, zaś $H_1(x) = x$ stąd ostatecznie

$$W_N(\underline{h}) = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \exp(-3\underline{h}^2/2N) \quad (2.11)$$

Powyższe rozumowanie prowadzi do stwierdzenia, że przy zachowaniu ustalonego stosunku \underline{h}^2/N dla dużych wartości N wartości funkcji rozkładu dążą do funkcji gaussowskiej, tym samym funkcja gaussowska jest właściwym przybliżeniem asymptotycznym funkcji $W_N(\underline{h})$ dla $N \gg 1$.

b) Łańcuch z ustalonymi końcami i więzami typu splątania

Przeprowadźmy teraz podobne, co w poprzednim punkcie, rozważania dla łańcucha z więzami.

Transformata funkcji rozkładu $A_N(q, q_0)$ ma postać daną wzorem (1.14). Po wykorzystaniu wzoru na skończoną sumę szeregu geometrycznego wyraża się przez:

$$A_N(q, q_0) = \frac{1}{N+1} \frac{\left[\frac{\sin q_0}{q_0} \right]^{N+1} - \left[\frac{\sin q}{q} \right]^{N+1}}{\frac{\sin q}{q} - \frac{\sin q_0}{q_0}} \quad (2.12)$$

Zauważmy, że $A_N(q, q_0)$ można określić, zachowując ciągłość, również dla $q = q_0 = 0$; trzeba przyjąć $A_N(0, 0) = 1$. Postać asymptotyczna $A_N(q, q_0)$ dla $N \gg 1$ otrzymujemy, analogicznie jak dla łańcucha bez więzów, przez rozwinięcie $A_N(q, q_0)$ w szereg i przybliżenie współczynników rozwinięcia przez składniki najwyższego rzędu względem N . Rozwinięcie $A_N(q, q_0)$ jest kłopotliwe ze względu na długie rachunki i nie będzie tutaj przytoczone. Łatwo jest jednak sprawdzić, że właściwą postać asymptotyczną otrzymać można dokonując przybliżeń asymptotycznych oddzielnie dla każdego z wyrazów wchodzących w skład (2.12). Mamy wówczas:

$$\left[\frac{\sin q_0}{q_0} \right]^{N+1} - \left[\frac{\sin q}{q} \right]^{N+1} \approx \exp \left[-\frac{Nq^2}{3!} \right] - \exp \left[-\frac{Nq_0^2}{3!} \right] \quad (2.13)$$

oraz

$$(N+1) \left[\frac{\sin q_0}{q_0} - \frac{\sin q}{q} \right] \approx - \frac{N(q_0^2 - q^2)}{3!} \quad (2.14)$$

W przybliżeniu (2.14) zachowany został tylko jeden wyraz, gdyż pozostałe są zawsze rzędu N przy rzędzie q większym od dwóch (tego typu wyrazy wypadają z rozwinięcia (2.13)). Stosując (2.13), (2.14) otrzymujemy postać asymptotyczną $A_N(q, q_0)$:

$$A_N(q, q_0) \approx \frac{\exp\left[-\frac{Nq^2}{3!}\right] - \exp\left[-\frac{Nq_0^2}{3!}\right]}{\frac{N(q^2 - q_0^2)}{3!}} \quad (2.15)$$

Sprawdzenie poprawności przybliżenia asymptotycznego dla funkcji rozkładu $W_N(q, q_0)$ generowanej przez $A_N(q, q_0)$ dokonuje się tak samo jak w punkcie 2a.

Rozwińmy w szereg $A_N(q, q_0) \exp[\alpha(q^2 + q_0^2)]$, gdzie α jest pewną funkcją N

$$A_N(q, q_0) \exp[\alpha(q^2 + q_0^2)] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_{ij}(N) q^{2i} q_0^{2j} \quad (2.16)$$

Współczynniki rozwinięcia (2.16) wyrażają się przez współczynniki rozwinięcia a_{ij}^0 funkcji $A_N(\underline{q}, \underline{q}_0)$ oraz potęgi funkcji α :

$$a_{ij} = \sum_{k=0}^i \sum_{l=0}^j \frac{a_{i-k, j-l}^0 \alpha^{k+l}}{k! l!} \quad (2.17)$$

Po wykonaniu odwrotnej transformaty Fouriera z (2.16) otrzymujemy funkcję rozkładu:

$$W(\underline{r}, \underline{r}_0) = \frac{\pi^3}{\alpha^2} \frac{1}{rr_0} \exp\left[-\frac{r^2}{4\alpha}\right]_i \exp\left[-\frac{r_0^2}{4\alpha}\right]_j; \quad (2.18)$$

$$\sum_i \sum_j H_{2i+1} \left[\sqrt{\frac{r^2}{4\alpha}} \right] H_{2j+1} \left[\sqrt{\frac{r_0^2}{4\alpha}} \right] \frac{a_{ij}}{(-4\alpha)^{i+j}}$$

gdzie $H_N(x)$ oznacza n -ty wielomian Hermite'a.

Ponieważ α może być dowolną funkcją N założmy, że α jest proporcjonalne do N . Jak łatwo widać w przybliżeniu asymptotycznym $N \gg 1$ wystarczy wówczas zachować tylko te składniki współczynników a_{ij} , które są rzędu niemniejszego niż N^{i+j} . Sprowadza się to do przybliżenia współczynników rozwinięcia funkcji $A_N(\underline{q}, \underline{q}_0)$ przez wyrazy rzędu N^{i+j} , czego dokonano przy wyprowadzaniu wzoru (2.14). W ten sposób dowiedziona została poprawność przybliżenia asymptotycznego $N \gg 1$

wyrażonego wzorem (2.15).

Rozważaliśmy dotąd asymptotyczne przybliżenie dla funkcji charakterystycznej rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ oraz jego rozwinięcie w szereg. Możliwe jest jednak podanie zamkniętej postaci rozkładu asymptotycznego. Jak się okazuje można analitycznie dokonać odwrotnej transformaty Fouriera funkcji danej przez (2.15). Funkcja (2.15) mimo, że nie jest funkcją całkowalną jest całkowalna z kwadratem i jej transformata Fouriera jest dobrze określona (funkcję (2.15) można traktować jako dystrybucję temperowaną).

Zauważmy, że

$$\int \exp(iqr) \frac{1}{q^2 - q_0^2} dq = -\frac{1}{r} \int_0^{\infty} \frac{qsinqr}{q^2 - q_0^2} dq = \frac{\pi}{2r} \cos q_0 r$$

(2.19)

stąd dalej

$$\int \exp(-igr) \exp(-iq_0 r_0) \frac{\exp\left[-\frac{Nq_0^2}{3!}\right]}{\frac{N(q^2 - q_0^2)}{3!}} \frac{dq dq_0}{(2\pi)^6} =$$

(2.20)

$$= \frac{3}{16N\pi^3} \frac{1}{rr_0} \int_0^{\infty} dq_0 q_0 \sin q_0 r_0 \cos q_0 r \exp\left[-\frac{Nq_0^2}{3!}\right]$$

Ponieważ zaś funkcja (2.15) jest sumą wyrażen typu występującego w (2.20) różniących się jedynie zamianą r na r_0 otrzymujemy

$$\int \exp(-iqr) \exp(-iq_0 r_0) A_N(q, q_0) \frac{dq dq_0}{(2\pi)^6} = \quad (2.21)$$

$$= \frac{3}{16\pi^3} \frac{1}{rr_0} \int_0^\infty dq' q' \sin q' (r+r_0) \exp\left[-\frac{Nq'^2}{3!}\right]$$

Ostatecznie całka (2.20), o postaci analogicznej do (2.4), daje poszukiwaną postać asymptotyczną rozkładu $W_N(r, r_0)$:

$$W_N(r, r_0) = (3/2\pi N)^{5/2} \frac{r + r_0}{rr_0} \exp\left[-\frac{3(r + r_0)^2}{2N}\right] \quad (2.22)$$

3. Podstawowe własności rozkładu asymptotycznego

Pierwszą charakterystyczną cechą rozkładu asymptotycznego $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jest jego niezależność od kierunków wektorów \underline{r} i \underline{r}_0 . Fakt ten wynika z symetrii układu i jest bezpośrednią konsekwencją izotropowości sum statystycznych i rozkładów dla pojedynczych łańcuchów (podłańcuchów łańcucha pierwotnego). Podobnie jak w przypadku pojedynczego łańcucha swobodnego w rozkładzie asymptotycznym dla łańcucha z więzami pojawia się czynnik gaussowski zależny jedynie od długości wektorów koniec-koniec. Podstawowa różnica pomiędzy rozkładem asymptotycznym dla łańcucha bez więzów i rozkładem dla łańcucha z więzami typu splątania polega na zastąpieniu odległości koniec-koniec łańcucha pierwotnego przez sumę odległości końców od punktu splątania. Sumę tę można traktować jako odległość koniec-koniec w innej niepitagorejskiej metryce, tzw. metryce "miejskiej" lub "taksówkowej", która jest naturalną metryką dla problemu łańcucha przechodzącego przez ustalony punkt przestrzeni. Dodatkowa różnica między obu rozkładami to czynnik przedeksponencjalny, osobliwy w $r=0$ i $r_0=0$.

Mimo nieciągłości w $r=0$ i $r_0=0$ rozkład $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jest poprawnie znormalizowany. Jak widać:

$$\int W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 = \int \exp(-i\underline{q}\underline{r}) \exp(-i\underline{q}_0\underline{r}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{q} d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} d\underline{r} d\underline{r}_0 =$$

$$= \int \delta(\underline{q}) \delta(\underline{q}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) d\underline{q} d\underline{q}_0 = A_N(\underline{0}, \underline{0}) = 1 \quad (3.1)$$

Nieciągłość $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jest całkowalna i nie przeszkadza w określeniu fizycznych własności łańcucha takich jak np. energia swobodna. Zauważmy, że w przypadku łańcucha swobodnie połączonych segmentów (bez oddziaływań; w tym bez oddziaływań sterycznych) energia swobodna wyrażona jest z pomocą prawdopodobieństwa, $P(\Omega)$, wystąpienia danego stanu Ω :

$$F = -KT \ln P(\Omega) \quad (3.2)$$

Prawdopodobieństwo P dane jest przez całkę funkcji rozkładu po wszystkich stanach $\underline{r}, \underline{r}_0$ realizujących stan Ω :

$$P(\Omega) = \int_{\Omega} W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) \, d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (3.3)$$

i jest dobrze określone nawet w otoczeniu $r=0$ i $r_0=0$.

Wzór (3.3) ma fizyczny sens dla stanów Ω będących zbiorami miary różnej od zera. Stany miary zero odpowiadające pojedynczym punktom $(\underline{r}, \underline{r}_0)$ standardowo rozszerza się do zbiorów miary różnej od zera uwzględniając fluktuacje wartości $\underline{r}, \underline{r}_0$. Dla prostoty założymy, że fluktuacje końców łańcucha są kuliste, a ich wielkości wynoszą odpowiednio Δr i Δr_0 . Dla wartości $r > \Delta r$, $r_0 > \Delta r_0$ i małych fluktuacji, $\Delta \underline{r}, \Delta \underline{r}_0$, prawdopodobieństwo stanu $\Omega = \{ (\underline{r}_1, \underline{r}_2) : \underline{r}_1 \in K(\underline{r}, \Delta r) \text{ i } \underline{r}_2 \in K(\underline{r}_0, \Delta r_0) \}$ przybliżyć można przez:

$$P(\Omega) \approx W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) \Delta V \quad (3.4)$$

gdzie ΔV jest objętością fluktuacji. Przy tym przybliżeniu wielkość fluktuacji pojawia się w energii swobodnej jako stała addytywna, której wielkość nie ma fizycznego znaczenia (wypada przy porównywaniu energii). Można przez to traktować energię swobodną jako daną bezpośrednio przez logarytm funkcji rozkładu $W_N(r, r_0)$. Podejście to przestaje być jednak słuszne gdy r lub r_0 jest bliskie zera. W przypadku $r \neq 0$ funkcja rozkładu zachowuje się jak:

$$W_N(r, r_0) \approx \frac{1}{rN^{5/2}} + \text{const.} \quad (3.5)$$

a prawdopodobieństwo stanu odpowiadającego kulistym fluktuacjom wokół r , o promieniu Δr , zgodnie ze wzorem (3.3)

$$P(\Omega) \approx \frac{\pi}{N^{5/2}} 2 \left[(\Delta r)^2 - \frac{1}{3} r^2 \right] \quad (3.6)$$

Jak widać ze wzoru (3.6) $P(\Omega)$ pozostaje skończona dla $r=0$ mimo, że w punkcie tym rozkład $W_N(r, r_0)$ jest osobliwy.

Rozważania powyższe dowodzą, że rozkład asymptotyczny jest znormalizowany i może poprawnie określać energię swobodną. Interesujące jest dalej zbadanie pewnych rozkładów generowanych przez $W_N(r, r_0)$, takich jak na przykład rozkład odległości końców łańcucha.

Funkcję rozkładu wektora koniec-koniec łańcucha zdefiniować możemy następująco:

$$W_N(\underline{h}) = \int W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) \delta(\underline{h} - \underline{r} + \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (3.7)$$

Korzystając z funkcji charakterystycznej $A_N(\underline{q}, \underline{q}_0)$ otrzymujemy

$$W_N(\underline{h}) = \int \exp(-i\underline{q}\underline{r}) \exp(-i\underline{q}_0\underline{r}_0) \delta(\underline{h} - \underline{r} + \underline{r}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{q}d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} \quad (3.8)$$

Po zamianie porządku całkowania i wykonaniu kolejnych całek

$$\begin{aligned} W_N(\underline{h}) &= \int \exp[-i\underline{q}(\underline{h} + \underline{r}_0)] \exp(-i\underline{q}_0\underline{r}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{r}d\underline{q}d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} = \\ &= \int \exp(-i\underline{q}\underline{h}) \delta(\underline{q} + \underline{q}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{q}d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} = \\ &= \int \exp(-i\underline{q}\underline{h}) A_N(\underline{q}, -\underline{q}) \frac{d\underline{q}d\underline{q}_0}{(2\pi)^3} \quad (3.9) \end{aligned}$$

Z (2.14) wynika, że

$$A_N(q, q_0) = \exp \left[- \frac{N(q^2 + q_0^2)}{2} \right] \frac{\operatorname{sh} \frac{N(q^2 - q_0^2)}{2}}{\frac{N(q^2 - q_0^2)}{2}} \quad (3.10)$$

Stąd zaś

$$\lim_{q_0 \rightarrow -q} A_N(q, q_0) = \exp(-Nq^2) \quad (3.11)$$

Ostatecznie, na podstawie (3.9), (3.11) oraz (2.4) dochodzimy do wniosku, że rozkład $W_N(\underline{h} = \underline{r} - \underline{r}_0)$ jest gaussowski:

$$W_N(\underline{h}) = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{3\underline{h}^2}{2N} \right] \quad (3.12)$$

Wynik ten jest oczywisty, stawiając bowiem problem dopuściliśmy możliwość dowolnego położenia końców łańcucha względem punktu więzu, przy nałożonym warunku, że odległość końców jest stała, tak więc, w układzie odniesienia związanym z łańcuchem punkt splątania może mieć dowolne położenie i przestaje być efektywnym więzem. Otrzymujemy rozkład charakteryzujący nieskończenie długi łańcuch bez więzów tj. rozkład gaussowski. Zgodność rozkładów (2.4) i (3.12) wskazuje, że dokonane przybliżenie asymptotyczne $N \gg 1$ ma taki sam charakter dla łańcucha z więzami, co dla łańcucha swobodnego.

Innym problemem ilustrującym własności rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jest określenie rozkładu jednego z wektorów \underline{r} lub \underline{r}_0 przy pełnej

swobodzie określenia wektora drugiego. Odpowiada to rozkładowi położenia jednego z końców łańcucha względem punktu więzu. Rozkład taki ściśle wiąże się z funkcją korelacji par segmentów łańcucha, która z kolei ma podstawowe znaczenie w badaniu rozpraszania przez łańcuch np. rozpraszania neutronów.

Zdefiniujmy $w_N(\underline{r})$ jak następuje:

$$w_N(\underline{r}) = \int w_N(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r}_0 \quad (3.13)$$

Całkowanie po \underline{r}_0 wygodnie jest wykonać wykorzystując przedstawienie funkcji rozkładu za pomocą jej funkcji charakterystycznej. Mamy

$$\begin{aligned} w_N(\underline{r}) &= \int \exp(-i\underline{qr}) \exp(-i\underline{q}_0 \underline{r}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{q} d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} d\underline{r}_0 = \\ &= \int \exp(-i\underline{qr}) \delta(\underline{r}_0) A_N(\underline{q}, \underline{q}_0) \frac{d\underline{q} d\underline{q}_0}{(2\pi)^6} = \\ &= \int \exp(-i\underline{qr}) A_N(\underline{q}, \underline{q}) \frac{d\underline{q} d\underline{q}_0}{(2\pi)^3} \quad (3.14) \end{aligned}$$

Podstawiając $q_0=0$ w (2.14) otrzymujemy

$$W_N(\underline{r}) = \int \exp(-iqr) \frac{1 - \exp\left[-\frac{Nq^2}{3!}\right]}{\frac{Nq^2}{3!}} \frac{dq}{(2\pi)^3} =$$

(3.15)

$$= \frac{12}{Nr} \int_0^\infty \frac{\sin qr}{q} [1 - \exp(-Nq^2/3!)] \frac{dq}{(2\pi)^2}$$

Pierwsza z całek występujących w (3.15):

$$\int_0^\infty \frac{\sin qr}{q} dq = \frac{\pi}{2}$$

(3.16)

drugą zaś można obliczyć rozwijając $\sin qr/q$ w szereg i całkując wyraz po wyrazie:

$$\int_0^\infty \frac{\sin qr}{q} \exp\left[-\frac{Nq^2}{3!}\right] dq = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{r^{2l+1}}{(2l+1)!} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{Nq^2}{3!}\right] q^{2l} dq =$$

(3.17)

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{r^{2l+1}}{(2l+1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{1! 4^l \left[\frac{N}{3!}\right]^{1+1/2}} = \frac{\pi}{2} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{3r^2}{2N}}$$

gdzie erf(.) jest funkcja błędu.

Ostatecznie rozkład odległości jednego z końców łańcucha od punktu więzu dany jest przez:

$$W_N(\underline{r}) = \frac{3}{2\pi N r} \left[1 - \operatorname{erf} \left[\frac{3r^2}{2N} \right] \right] \quad (3.18)$$

Zwróćmy uwagę, że dla małych r , $W_N(\underline{r}) \sim r^{-1}$, zaś $A_N(q) \sim q^{-2}$. Tego typu zachowanie łańcucha (tj. zachowanie funkcji korelacji gęstości było przewidywane już wcześniej przez Debye'a⁷ i jest dość dobrym przybliżeniem wyników otrzymywanych z doświadczeń polegających na rozpraszaniu neutronów.

4. Momenty funkcji rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$

W wielu zastosowaniach praktycznych funkcję rozkładu wygodnie jest charakteryzować z pomocą jej momentów, wiążą się bowiem one bezpośrednio z wielkościami mierzalnymi; są też podstawą wygodnych rozwinięć w szeregi. W przypadku funkcji rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$, z uwagi na symetrię, nie znikają jedynie momenty parzyste zdefiniowane jak następuje:

$$\langle r^{2j} r_0^{2k} \rangle = \int r^{2j} r_0^{2k} W(\underline{r}, \underline{r}_0) \underline{dr} \underline{dr}_0 \quad (4.1)$$

Po wykorzystaniu funkcji charakterystycznej wyrażenie (4.1) przekształcić można do

$$\begin{aligned} \langle r^{2j} r_0^{2k} \rangle &= \int r^{2j} r_0^{2k} \exp(-igr) \exp(-iq_0 r_0) A_N(q, q_0) \frac{dq dq_0}{(2\pi)^6} \underline{dr} \underline{dr}_0 = \\ &= \frac{4}{\pi^2} \int_0^\infty r^{2j+1} r_0^{2k+1} \sin qr \sin q_0 r_0 q q_0 A_N(q, q_0) dq dq_0 dr dr_0 = \\ &= \frac{4}{\pi^2} \int_0^\infty q q_0 A_N(q, q_0) (-1)^{j+k+1} \frac{\partial^{2j+2k+2} \cos qr \cos q_0 r_0}{\partial^{2j+1} q \partial^{2k+1} q_0} dq dq_0 dr dr_0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Całkując najpierw po r, r_0 otrzymujemy pod całką pochodne $\delta(q)\delta(q_0)$. Dokonując następnie całkowania przez części $2j+2k+2$ razy otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r^{2j} r_0^{2k} \rangle &= (-1)^{j+k+1} \frac{\partial^{2j+2k+2}}{\partial q^{2j+1} \partial q_0^{2k+1}} [q q_0 A_N(q, q_0)] \Bigg|_{\substack{q=0 \\ q_0=0}} = \\ &= (-1)^{j+k} (2j+1)! (2k+1)! \frac{\partial^{2j+2k}}{\partial q^{2j} \partial q_0^{2k}} A_N(q, q_0) \Bigg|_{\substack{q=0 \\ q_0=0}} \end{aligned}$$

(4.3)

Wiadomo, że momenty funkcji rozkładu wyrażają się przez współczynniki rozwinięcia w szereg funkcji charakterystycznej. Wzór (4.3) jest tego przykładem wykorzystano w nim jednak dodatkowo własności symetrii rozkładu, które pozwalają na uproszczenie sprowadzające się do różniczkowania po zmiennych skalarnych q, q_0 a nie wektorowych q, q_0 .

Dla postaci funkcji charakterystycznej, $A_N(q, q_0)$, danej przez (2.14) rozwinięcie w szereg McLaurina dane jest przez:

$$A_N(q, q_0) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{j+k} \frac{(N/3!)^{j+k}}{(j+k+1)!} q^{2j} q_0^{2k} \quad (4.4)$$

Z (44) mamy ostatecznie

$$\langle r^{2j} r_0^{2k} \rangle = \frac{(2j+1)!(2k+1)!}{(j+k+1)!} (N/3!)^{j+k} \quad (4.5)$$

a w szczególnych przypadkach

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle = \frac{N}{2} \quad (4.6a)$$

$$\langle r^2 r_0^2 \rangle = \frac{N^2}{6} \quad (4.6b)$$

Dla łańcucha bez więzu asymptotyczna funkcja rozkładu wektora koniec-koniec jest gaussowska a jej momenty wyrażają się przez:

$$\langle h^{2j} \rangle = \frac{(2j+1)!}{j!} (N/3!)^j \quad (4.7)$$

a dla $j=1$

$$\langle h^2 \rangle = N \quad (4.8)$$

Jak widać z (4.6a) i (4.8) spełniony jest konieczny warunek:

$$\langle (\underline{r} - \underline{r}_0)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle + \langle r_0^2 \rangle = \langle h^2 \rangle \quad (4.9)$$

wynikający z faktu, że usrednienie rozkładu (2.22) po wszystkich położeniach więzu daje rozkład gaussowski (2.4).

Srednie wartości $\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle = N/2$ sugerują, że łańcuchi z więzami typu splątania można traktować jako dwa łańcuchy, każdy posiadający $N/2$ segmentów, połączone trwale w punkcie więzu. Do takiego samego rezultatu prowadzi zastosowanie metody punktu siodłowego do obliczenia odwrotnej transformaty Fouriera funkcji charakterystycznej $A_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$. Mimo, że metoda punktu siodłowego daje poprawny wynik dla asymptotycznej statystyki łańcucha bez więzu, w rozważanym problemie łańcucha ślizgającego się metoda wprowadza istotne błędy. Z (4.5) i (4.7) widać, że stosunek momentu $\langle r^{2j} r^{2k} \rangle_{\text{gauss}}$, będącego iloczynem momentów $\langle r^{2j} \rangle_{\text{gauss}}$, $\langle r^{2k} \rangle_{\text{gauss}}$ dwóch łańcuchów o $N/2$ segmentów, do właściwego momentu $\langle r^{2j} r^{2k} \rangle$ równy jest:

$$\frac{\langle r^{2j} r^{2k} \rangle_{\text{gauss}}}{\langle r^{2j} r^{2k} \rangle} = \frac{(j+k+1)!}{j+k! 2^{j+k}} \quad (4.10)$$

Dla $j=0, k=1$ lub $j=1, k=0$ wartość stosunku (4.10) wynosi 1 i wskazuje na równoważność obu metod. Jednak wraz ze wzrostem j lub k rozbieżności między obu metodami wzrastają nieograniczenie. Zachowana zostaje jedynie niezależność stosunku momentów od ilości segmentów.

Ostatecznie stwierdzić możemy, że momenty asymptotycznego rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ mają tę samą, potęgową, zależność od liczby segmentów łańcucha, co iloczyn dwóch rozkładów gaussowskich, jednak ich wartości (poza momentami małych rzędów) są istotnie różne.

5. Analogie do zjawiska dyfuzji

Jak wiadomo problem statystyki łańcucha polimerowego swobodnie połączonych segmentów odpowiada problemowi błądzenia przypadkowego (random walk). Prawdopodobieństwa wystąpienia konfiguracji łańcucha, o N segmentach, w której końce łańcucha tworzą wektor \underline{h} równe jest prawdopodobieństwu zdarzenia polegającego na tym, że cząstka znajdująca się w chwili początkowej w pewnym punkcie, po N krokach (zderzeniach występujących z pewną średnią częstością) przemieści się o wektor \underline{h} .

Niech $G_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia przesunięcia z punktu \underline{r}_0 do punktu \underline{r} po N krokach. Jeśli ruch ma charakter błądzenia przypadkowego możemy wówczas założyć, że

$$G_{N+1}(\underline{r}, \underline{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\underline{\xi}|=1} G_N(\underline{r}-\underline{\xi}, \underline{r}_0) d\underline{\xi} \quad (5.1)$$

gdzie całkowanie przebiega po wszystkich punktach przestrzeni, w których cząstka mogła się znaleźć po N krokach tj. po sferze o środku w punkcie \underline{r} . Zgodnie z uczynionym na początku założeniem długość segmentu statystycznego, a tym samym długość kroku w błądzeniu przypadkowym, przyjmujemy za jednostkę długości.

Dokonując transformaty Fouriera, po zmiennej \underline{r} , obu stron równości (5.1) mamy:

$$G_{N+1}(\underline{q}, \underline{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\underline{\xi}|=1} G_N(\underline{r}-\underline{\xi}, \underline{r}_0) \exp(i\underline{q}\underline{r}) \, d\underline{r}d\underline{\xi} \quad (5.2)$$

stąd

$$G_{N+1}(\underline{q}, \underline{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\underline{\xi}|=1} G_N(\underline{q}, \underline{r}_0) \exp(i\underline{q}\underline{\xi}) \, d\underline{\xi} \quad (5.3)$$

1

$$G_{N+1}(\underline{q}, \underline{r}_0) = \frac{\sin q}{q} G_N(\underline{q}, \underline{r}_0) \quad (5.4)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób proste równanie rekurencyjne na transformatę $G_N(\underline{q}, \underline{r}_0)$. Zauważmy teraz, że

$$G_0(\underline{r}, \underline{r}_0) = \delta(\underline{r}-\underline{r}_0) \quad (5.5)$$

skąd

$$G_0(\underline{q}, \underline{r}_0) = \exp(-i\underline{q}\underline{r}_0) \quad (5.6)$$

Po wykorzystaniu warunku początkowego (5.6) otrzymujemy ogólne rozwiązanie równania (5.4) w postaci:

$$G_N(\underline{q}, \underline{r}_0) = \left[\frac{\sin q}{q} \right]^N \exp(-i\underline{q}\underline{r}_0) \quad (5.7)$$

Dla $r_0=0$ wzór (5.7) jest oczywiście identyczny ze wzorem (1.13) określającym funkcję charakterystyczną rozkładu konfiguracji łańcucha N swobodnie połączonych segmentów (bez więzów dodatkowych).

Całkowe równanie typu równania (5.1) często sprowadzane jest do postaci różniczkowej. W tym celu dokonajmy na poziomie transformacji funkcji G_N dwóch przybliżeń, słusznych gdy interesują nas duże odległości $r \gg 1$ ($q \neq 0$) oraz duże liczby kroków $N \gg 1$. Pierwsze z nich to:

$$\frac{\sin q}{q} \approx 1 - \frac{q^2}{3!} \quad (5.8)$$

drugie zaś

$$G_{N+1}(q, r_0) \approx G_N(q, r_0) + \frac{\partial G_N(q, r_0)}{\partial N} \quad (5.9)$$

Przybliżenia (5.8) i (5.9) prowadzą do uproszczenia równania (5.4) do postaci

$$\frac{\partial G_N(q, r_0)}{\partial N} = - \frac{q^2}{3!} G_N(q, r_0) \quad (5.10)$$

co po dokonaniu transformacji odwrotnej daje różniczkowe równanie ewolucji funkcji $G_N(r, r_0)$:

$$\frac{\partial G_N(r, r_0)}{\partial N} = \frac{1}{6} \nabla^2_r G_N(r, r_0) \quad (5.11)$$

Prosta zamiana liczby kroków na czas sprowadza równanie do typowego równania dyfuzji¹⁷, którego rozwiązaniem przy zadanych warunkach początkowych jest funkcja gaussowska.

W przypadku łańcucha z więzami typu splątania problem komplikuje się i równanie (5.1) przestaje być słuszne.

Zauważmy, po pierwsze, że odpowiadająca łańcuchowi błądząca cząstka musi na swej drodze przechodzić przez punkt $\underline{r}=0$. Jest to tym łatwiejsze im większe jest prawdopodobieństwo dotarcia do tego punktu z położenia początkowego \underline{r}_0 . Jeśli przez $G_N^*(\underline{r}, \underline{r}_0)$ oznaczymy prawdopodobieństwo przejścia z \underline{r}_0 do \underline{r} poprzez punkt $\underline{r}=0$ równanie ewolucji G_N^* możemy założyć w postaci:

$$G_{N+1}^*(\underline{r}, \underline{r}_0) = \frac{\alpha}{4\pi} \int_{|\underline{\xi}|=1} G_N^*(\underline{r}-\underline{\xi}, \underline{r}_0) d\underline{\xi} + \beta G_{N+1}(0, \underline{r}_0) \delta(\underline{r}) \quad (5.12)$$

gdzie drugi składnik wyrażenia po prawej stronie równości nie znika jedynie w szczególnym przypadku kiedy interesuje nas prawdopodobieństwo dotarcia do punktu więzu ($r=0$) z położenia początkowego. Stałe α, β są stałymi normalizacyjnymi. Całkując (5.12) stronami po \underline{r} i \underline{r}_0 otrzymujemy

$$\alpha + \beta = 1 \quad (5.13)$$

Zauważmy z kolei, że dla składnika całkowego (5.12) istnieje $N+1$ możliwości przejścia cząstki przez więz (N czasów - $t=0,1,\dots,N$) podczas gdy dla drugiego składnika tylko jedna ($t=N+1$) stąd

$$\frac{\alpha}{\beta} = N+1 \quad (5.14)$$

Z równań (5.12), (5.13) i (5.14) wynika postać w pełni określonego równania ewolucji

$$G_{N+1}^*(\underline{r}, \underline{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \frac{N+1}{N+2} \int_{|\underline{\xi}|=1} G_N^*(\underline{r}-\underline{\xi}, \underline{r}_0) d\underline{\xi} + \frac{G_{N+1}^*(\underline{0}, \underline{r}_0)}{N+2} \delta(\underline{r}) \quad (5.15)$$

Transformata Fouriera po obu zmiennych $\underline{r}, \underline{r}_0$ sprowadza równanie (5.15) do prostego równania rekurencyjnego

$$G_{N+1}^*(\underline{q}, \underline{q}_0) = \frac{N+1}{N+2} \frac{\sin q}{q} G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0) + \frac{1}{N+2} G_{N+1}^*(\underline{r}=\underline{0}, \underline{q}_0) \quad (5.16)$$

Korzystając z postaci transformaty $G_{N+1}^*(\underline{r}=\underline{0}, \underline{q}_0)$ wynikającej z (5.7) oraz warunku początkowego $G_0^*(\underline{r}, \underline{q}_0)=1$ otrzymujemy ogólne rozwiązanie równania (5.16)

$$G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0) = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\sin q_i}{q_i} \right]^i \left[\frac{\sin q_0}{q_0} \right]^{N-i} \quad (5.17)$$

Powyższe równanie jest jak się można było spodziewać identyczne z określeniem funkcji charakterystycznej $A_N(\underline{q}, \underline{q}_0)$ danym przez (1.14).

Zgodnie z przeprowadzoną powyżej dyskusją błędzenia przypadkowego bez więzu przybliżenie równania całkowego (5.1) przez równanie różniczkowe (5.11) sprowadza zagadnienie do przypadku asymptotycznego $N \gg 1$. Zastosujemy tę samą metodę do błędzenia przypadkowego z więzem. Sprowadzenia równania (5.15) do postaci różniczkowej dokonamy jak następuje.

Z (5.16) oraz założenia (5.8) mamy

$$(N+2)G_{N+1}^*(\underline{q}, \underline{q}_0) - (N+1)G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0) = \frac{q^2}{3!} (N+1)G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0) + G_{N+1}^*(\underline{r}=\underline{0}, \underline{q}_0) \quad (5.18)$$

Po przybliżeniu lewej strony przez pochodną i wykorzystaniu faktu $N \gg 1$ otrzymujemy

$$\frac{\partial NG_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0)}{\partial N} = \frac{1}{6} (N+1)q^2 G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0) + G_{N+1}(\underline{r}=\underline{0}, \underline{q}_0) \quad (5.19)$$

Odwrócenie transformaty Fouriera daje ostatecznie

$$\frac{\partial NG_N^*(\underline{r}, \underline{r}_0)}{\partial N} = \frac{1}{6} \nabla^2_{\underline{r}} [NG_N^*(\underline{r}, \underline{r}_0)] + G_N(\underline{r}_0) \delta(\underline{r}) \quad (5.20)$$

Jak widać w obszarze $r > 0$ równanie (5.20) jest typowym równaniem dyfuzji, ale na funkcję $NG_N^*(\underline{r}, \underline{r}_0)$ a nie na $G_N^*(\underline{q}, \underline{q}_0)$. Czynniki N

przed poszukiwaną funkcją G_N jest efektem nałożenia warunku, że cząstka w pewnym kroku ($0 \dots N$) znaleźć musi się w punkcie $r=0$. Drugim efektem nałożenia więzu jest pojawienie się punktowego "źródła" - $G_N(0, r_0) \delta(r)$ opisującego dochodzenie cząstki z położenia początkowego r_0 do punktu więzu $r=0$.

Sprowadzając równanie (5.20) do współrzędnych sferycznych można łatwo sprawdzić, że jego rozwiązaniem jest otrzymana wcześniej asymptotyczna postać funkcji rozkładu łańcucha swobodnie połączonych segmentów (2.22), tym samym, potwierdza się pełna równoważność obu metod, z których jedna, metoda wprost, opiera się na obliczaniu sumy statystycznej; druga zaś posługuje się zmodyfikowanym równaniem różniczkowym opisującym dyfuzję cząstki.

6. Zastosowanie statystyki łańcucha z więzem typu splątania do opisu sieci polimerowej

a. Założenia modelowe

Wpływ splątań łańcuchów na własności mechaniczne sieci polimerowych rozpatrywać można w dwóch aspektach: dynamicznym i statycznym. W niniejszej pracy ograniczymy się jedynie do analizy stanów równowagowych odpowiadających statycznym własnościom splątań. Na pierwszy rzut oka wydawać się może, że decydującą rolę w modelowaniu układów splątanych odgrywa dynamika splątań - tj. powstawanie i rozpad splątań; zmiana ich efektywności. Jest tak niewątpliwie w przypadku stopów

polimerowych, w których łańcuchy mają stosunkowo dużą swobodę i mogą się ze spletań wyswobadzać, by znowu tworzyć nowe spletańia z innymi łańcuchami. Sieci polimerowe są przykładem układu w którym ruchy łańcuchów są znacznie ograniczone. Ograniczenia te wynikają z wzajemnych, trwałych powiązań łańcuchów definiujących topologię sieci. Niezmiennosc topologii sieci powoduje, że część spletań ma charakter trwały (spletane łańcuchy nie mogą się ze spletań wyswobodzić - "entrapped entanglements"). Oczywiście nawet takie trwałe spletańia mogą mieć różną efektywność w zależności od typu i wielkości przyłożonej deformacji.

Trwałe spletańia stały się w przeciągu ostatnich kilkunastu lat obiektem intensywnych badań doświadczalnych ¹⁸⁻²¹. Technika stosowana przy tworzeniu sieci z łańcuchami trwale spletanymi jest m.in. sieciowanie stopu o małej ruchliwości łańcuchów, w pobliżu temperatury zeszklenia. Powstająca w takich warunkach sieć zachowuje topologię stopu z utwralonymi spletańiami, a przynajmniej z utwraloną częścią spletań.

Teoretyczną analizą spletań zajmowano się już od dawna. Pierwsze koncepcje trwałych spletań pochodzą od Bueche'ego ²² i Mullinsa ²³. Dalej teorie spletań rozwijały się w dwóch kierunkach, pierwszym związanym z analizą dynamiki łańcuchów spletańych, drugim - z analizą własności równowagowych. Wśród równowagowych modeli spletań wyróżnić można modele opierające się na wprowadzeniu arbitralnych potencjałów oddziaływań łańcucha spletańego z resztą sieci (Flory ²⁴, Marrucci ²⁵, Gaylord ²⁶), oraz modele molekularne, w których spletańie ma charakter więzów geometrycznych ("topologicznych") nakładanych na cząsteczkę polimeru. Do tej ostatniej grupy teorii należą

modele typu "slip-link" proponowane przez Ziabickiego ¹², Graessley'a ¹³, Edwardsa ²⁷ i Marrucciego ²⁸, w których zachowanie się sieci modeluje się poprzez układ dwóch łańcuchów powiązanych ze sobą z pomocą ślizgającego się wzdłuż łańcuchów węzła - "slip-link".

Model sieci przedstawiony w niniejszej pracy jest modelem pośrednim pomiędzy obiema wymienionymi wyżej grupami modeli równowagowych. Z jednej strony uwzględnia explicite proste więzy geometryczne, z drugiej zaś istnienie więzów prowadzi do nowej statystyki łańcuchów przez co otrzymujemy pewien "potencjał" oddziaływania łańcucha z resztą sieci. Założenia modelu są następujące.

Rozważmy zbiór łańcuchów swobodnie połączonych segmentów (nazywany dalej stopem), w którym splećcia występują jednorodnie w całej objętości. Załóżmy dalej, że splećcia mają charakter punktowych węzłów typu nieskończenie małych pierścieni, przez które łańcuchy mogą się swobodnie prześlizgiwać. Jeśli uprościmy dalej problem przyjmując, że na każdy łańcuch przypadać może co najwyżej jedno splećcie, to własności łańcuchów splećcanych określone będą poprzez statystykę wyprowadzoną w pierwszej części pracy.

W równowadze zespół łańcuchów w stopie podzielić można na : podzespół łańcuchów swobodnych - opisywany rozkładem wektorów koniec-koniec typu (2.1); oraz na podzespół łańcuchów splećcanych - opisywany rozkładem wektorów r, r_0 danym przez (1.15). Tak więc, energia swobodna stopu w równowadze da się przedstawić w postaci

$$F_{\text{stop}} = M_{\text{sw}} \langle F_{\text{sw}} \rangle + M_{\text{sp}} \langle F_{\text{sp}} \rangle \quad (6.1)$$

gdzie $M_{\text{sw}}, M_{\text{sp}}$ oznaczają odpowiednio ilości łańcuchów swobodnych i łańcuchów splątanych, zaś

$$\langle F_{\text{sw}} \rangle = -KT \int W(\underline{h}) \ln W(\underline{h}) d\underline{h} \quad (6.2)$$

oraz

$$\langle F_{\text{sp}} \rangle = -KT \int W(\underline{r}, \underline{r}_0) \ln W(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (6.3)$$

są średnimi energiami swobodnymi (tylko część entropowa!) łańcuchów swobodnych i splątanych wynikającymi z rozkładów (1.15) i (2.1).

Załóżmy teraz, że w trakcie sieciowania konfiguracje łańcuchów nie zmieniają się. Przy tym założeniu proces sieciowania traktujemy jako natychmiastowe, w całej objętości, wprowadzenie trwałych wiązań międzyłańcuchowych, które powstają między stykającymi się ze sobą łańcuchami. Dodatkowo założymy, że wszystkie splątania występujące w stopie stają się po usieciowaniu splątaniem trwałymi o pełnej efektywności tzn. splątaniem, które są trwałe w czasie i nie znikają po przyłożeniu deformacji. Ostatnie z założeń ma czysto modelowy charakter, w rzeczywistości bowiem tylko część splątań może być utrwalona a powstające trwałe splątania mogą mieć różne

efektywności - łańcuchy mogą być efektywnie splecione, lub nie w zależności od przyłożonej deformacji. Tym niemniej założenie to jest uzasadnione jeśli przyjmiemy, że dominujący wpływ na własności mechaniczne sieci mają trwałe splecenia o pełnej efektywności (powstające np. poprzez wielokrotne owinięcie się jednego łańcucha wokół drugiego) i jeśli za N_{sw} przyjmiemy początkową liczbę takich spleceń. Powyższe założenia prowadzą do wniosku, że energia swobodna sieci $F_{sieć}$ równa jest w stanie początkowym (brak deformacji) energii stopu

$$F_{sieć} = F_{stop} \quad (6.4)$$

skąd

$$\frac{F_{sieć}}{KT} = - N_{sw} \int W(\underline{h}) \ln W(\underline{h}) d\underline{h} - N_{sp} \int W(\underline{r}, \underline{r}_0) \ln W(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (6.5)$$

Pierwszy wyraz prawej strony równania (6.5) opisuje energię swobodną sieci łańcuchów bez spleceń i znany jest z klasycznych teorii elastyczności kauczuku ¹⁴⁻¹⁷. Z tego też względu zajmować się będziemy dalej głównie drugim wyrazem, opisującym wkład do energii swobodnej pochodzący od łańcuchów trwale splecanych

$$F_{sieć, sp} = N_{sp} \langle F_{sp} \rangle \quad (6.6)$$

Energia swobodna $F_{sieć, sp}$ łańcuchów splecanych ma ten sam jednołańcuchowy charakter co energia swobodna łańcuchów splecanych; nie uwzględnia żadnych wzajemnych oddziaływań i

powiązań międzyłańcuchowych. Efekt splątania pojawia się w energii swobodnej na poziomie pojedynczych łańcuchów, których energie swobodne modyfikowane są poprzez istnienie więzów typu splątania. Przedstawiana dalej teoria ma przez to charakter "teorii pola średniego". Chociaż stanowi to istotne uproszczenie, metoda "pola średniego" jest w fizyce polimerów często stosowana, a rezultaty przez nią osiągnane, np. w teorii sprężystości kauczuku, są zgodne z danymi doświadczalnymi.

Wzory (6.1-6.6) są praktycznie bezużyteczne dopóki nie jest w nich uwzględniona zależność energii swobodnej od parametrów zewnętrznych takich jak np. deformacja. Wpływ deformacji na energię swobodną sieci wprowadzimy opierając się znów na upraszczającym założeniu stosowanym w wielu teoriach elastyczności kauczuku¹⁴⁻¹⁷. Przyjmijmy mianowicie, że deformacja sieci jest jednorodną deformacją afiniczną (założenie odpowiadające tzw. "affine networks"). Jeśli przez $\underline{\Delta}$ oznaczymy gradient deformacji, to z uczynionych założeń wynika, że wektory $\underline{h}, \underline{r}, \underline{r}_0$ po przyłożeniu deformacji zmieniają się w następujący sposób:

$$\underline{h} \rightarrow \underline{\Delta h}, \quad \underline{r} \rightarrow \underline{\Delta r}, \quad \underline{r}_0 \rightarrow \underline{\Delta r}_0 \quad (6.7)$$

Zmiana wektorów $\underline{h}, \underline{r}, \underline{r}_0$ pociąga za sobą zmiany energii swobodnej pojedynczych łańcuchów, co z kolei wpływa na energię swobodną sieci. Energią swobodną sieci $F_{\text{sieć}}$ staje się zależna od gradientu deformacji $\underline{\Delta}$ w następujący sposób

$$F_{\text{sieć}}(\underline{A}) = -kTM_{sw} \int W(\underline{h}) \ln W(\underline{A}h) d\underline{h} - kTM_{sp} \int W(\underline{r}, \underline{r}_0) \ln W(\underline{A}\underline{r}, \underline{A}\underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (6.8)$$

W dalszych rozważaniach zajmować będziemy się zmianą energii wynikającą z przyłożenia deformacji tj. sprężystą energią swobodną zdefiniowaną przez:

$$\Delta F_{\text{sieć}}(\underline{A}) = F_{\text{sieć}}(\underline{A}) - F_{\text{sieć}}(\underline{I}) \quad (6.9)$$

gdzie \underline{I} jest tensorem jednostkowym.

Wzory (6.8), (6.9) stanowią podstawę do obliczeń mechanicznych własności sieci i będą w tej pracy użyte do opisu zachowania się sieci poddanej izochorycznej deformacji jednoosiowej.

b. Jednoosiowa deformacja sieci łańcuchów splątanych

Przyjmijmy, że modelowa sieć opisana w poprzednim paragrafie poddana jest jednoosiowej deformacji o gradiencie \underline{A} danym przez

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} \lambda^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

gdzie λ jest stopniem deformacji ($\lambda > 1$ dla rozciągania; $\lambda < 1$ dla ściskania).

Sprężystą energię swobodną deformacji sieci obliczymy wstawiając postać gradientu deformacji $\underline{\Lambda}$ do wzoru (6.9) i wykorzystując wzór (6.8) oraz postaci rozkładów $W(\underline{h})$, $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$, które dla długich łańcuchów dane są przez wzory (2.11) i (2.22).

Po obliczeniu energii swobodnej deformacji przystąpimy do obliczenia siły napięcia sieci, $f_{\text{sieć}}$, zdefiniowanej przez:

$$f_{\text{sieć}}(\lambda) = \rho \frac{dF_{\text{sieć}}(\underline{\Lambda})}{d\lambda} \quad (6.11)$$

gdzie ρ jest stałą nieistotną dla dalszych rozważań.

Energia swobodna deformacji dla łańcuchów nie splątanych i założonej deformacji dana jest przez

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{sieć, sw}}(\lambda) &= -kT M_{\text{sw}} \left[\int W(\underline{h}) \ln W(\underline{\Lambda} \underline{h}) d\underline{h} - \int W(\underline{h}) \ln W(\underline{h}) d\underline{h} \right] = \\ &= \frac{3kT M_{\text{sw}}}{2H} \left[\langle (\underline{\Lambda} \underline{h})^2 \rangle_0 - \langle \underline{h}^2 \rangle_0 \right] \end{aligned} \quad (6.12)$$

gdzie $\langle \cdot \rangle_0$ oznacza średnie z gaussowskim rozkładem $W(\underline{h})$.

Zauważmy, że

$$|\underline{\Lambda} \underline{h}| = h \sqrt{\left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda}} \quad (6.13)$$

gdzie θ jest kątem między wektorem \underline{h} a osią OZ wybranego układu odniesienia. Wprowadźmy dla prostoty oznaczenie:

$$\alpha_{\lambda}(\theta) = \sqrt{\left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda}} \quad (6.14)$$

stąd

$$|\underline{Ah}| = \alpha_{\lambda}(\theta)h \quad (6.15)$$

Po przejściu do współrzędnych sferycznych i wykorzystaniu (6.13) energia swobodna deformacji łańcuchów nie spleatanych:

$$\Delta F_{\text{sieć, sw}} = \frac{3kTMs_w}{2N} \langle h^2 \rangle \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 \frac{\alpha_{\lambda}^2(\theta) - 1}{4\pi} d\cos\theta \quad (6.16)$$

Całkowanie po kątach sferycznych jest elementarne, a z kolei moment $\langle h^2 \rangle$ rozkładu gaussowskiego równy jest N . Wykorzystując te fakty otrzymujemy:

$$\Delta F_{\text{sieć, sw}}(\lambda) = kTMs_w \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right] \quad (6.17)$$

Jest to klasyczny wynik teorii elastyczności kauczuku ¹⁴⁻¹⁷.

Obliczenie wkładu do energii swobodnej pochodzącego od łańcuchów spleatanych jest bardziej skomplikowane. Oznaczając przez $\langle \cdot \rangle$ średnie równowagowe w stanie niezdeformowanym obliczone z rozkładem $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$ mamy:

$$\frac{F_{\text{sieć, sp}}(\Delta)}{kT M_{\text{sp}}} = \frac{3}{2N} \langle (|\underline{A}_r| + |\underline{A}_{r_0}|)^2 \rangle + \langle \ln \frac{|\underline{A}_r| |\underline{A}_{r_0}|}{|\underline{A}_r| + |\underline{A}_{r_0}|} \rangle + \text{const.} \quad (6.13)$$

Podobnie jak dla łańcuchów nie spleatanych możemy zapisać

$$|\underline{A}_r| = \alpha_\lambda(\theta) r \quad (6.19a)$$

$$|\underline{A}_{r_0}| = \alpha_\lambda(\theta_0) r_0 \quad (6.19b)$$

gdzie θ, θ_0 są kątami między wektorami $\underline{r}, \underline{r}_0$ a osią OZ układu odniesienia. Wykorzystując wzory (6.19) oraz symetrię rozkładu $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$ ze względu na zamianę \underline{r} na \underline{r}_0 wyrażenie (6.13) przekształcamy do postaci:

$$\begin{aligned} \frac{2F_{\text{sieć, sp}}}{3kT M_{\text{sp}}} &= \frac{2}{N} \langle \alpha_\lambda^2(\theta) r^2 \rangle + \frac{2}{N} \langle \alpha_\lambda(\theta) \alpha_\lambda(\theta_0) r r_0 \rangle + \frac{4}{3} \langle \ln \alpha_\lambda(\theta) r \rangle + \\ &- \frac{2}{3} \langle \ln(\alpha_\lambda(\theta) r + \alpha_\lambda(\theta_0) r_0) \rangle + \text{const.} \quad (6.20) \end{aligned}$$

Jak widać część funkcji występujących pod znakami średnich jest iloczynem funkcji zależnych od θ i funkcji zależnych od r , pozwala to na separację średniowania po θ i r . Ze wzoru (4.6a) mamy

$$\langle r^2 \rangle = \frac{H}{2} \quad (6.21)$$

Obliczenie średniej $\langle rr_0 \rangle$ daje (patrz dodatek A)

$$\langle rr_0 \rangle = \frac{H}{3} \quad (6.22)$$

Zauważmy dalej, że średniowanie po r pierwszego składnika logarytmicznego daje stałą niezależną od deformacji; średniowanie po skalarnych r, r_0 drugiego składnika logarytmicznego przedstawione jest w dodatku A i daje

$$\langle \ln(\alpha_\lambda(\theta)r + \alpha_\lambda(\theta_0)r_0) \rangle_r = \frac{1}{2} \ln \alpha_\lambda(\theta) \alpha_\lambda(\theta_0) + \frac{3}{4} G \left[\frac{\alpha_\lambda(\theta) - \alpha_\lambda(\theta_0)}{\alpha_\lambda(\theta) + \alpha_\lambda(\theta_0)} \right]$$

(6.23)

gdzie funkcja $G(t)$ ma postać

$$G(t) = \left[\frac{1}{t} - \frac{1}{3t^2} \right] \ln \frac{1+t}{-t} - \frac{16}{9} + \frac{2}{3t^2} \quad (6.24)$$

dla $t \ll 1$

$$G(t) = \frac{8}{15} t^2 \quad (6.25)$$

Po wykorzystaniu wzorów (6.21), (6.22) i (6.23) energia swobodna splecanych lancuchow sieci zdeformowanej wyraża się przez średnie funkcji zależnych jedynie od kątów θ, θ_0

$$\begin{aligned} \frac{2F_{\text{sieć, sp}}(\lambda)}{3kT_{\text{sp}}} &= \langle \alpha_\lambda^2(\theta) \rangle - \frac{2}{3} \langle \alpha_\lambda(\theta) \rangle^2 + \frac{2}{3} \langle \ln \alpha_\lambda(\theta) \rangle + \\ &- \frac{1}{2} \langle G \left[\frac{\alpha_\lambda(\theta) - \alpha_\lambda(\theta_0)}{\alpha_\lambda(\theta) + \alpha_\lambda(\theta_0)} \right] \rangle + C \end{aligned} \quad (6.25)$$

gdzie C jest stała. Jak łatwo widać sprężysta energia swobodna lancuchow splecanych otrzymujemy ze wzoru (6.26) kładąc $C = -5/3$.

Uśrednianie funkcji $\alpha_\lambda(\theta)$ sprowadza się do całek elementarnych i daje

$$\langle \alpha_\lambda^2(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \alpha_\lambda^2(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right] \quad (6.27)$$

analogicznie

$$\langle \alpha_\lambda(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \left[\lambda + \frac{g_s(\lambda)}{\lambda^{1/2}} \right] \quad (6.28)$$

oraz

$$\langle \ln \alpha_\lambda(\theta) \rangle = \ln \lambda - 1 + g_t(\lambda) \quad (6.29)$$

gdzie

$$g_s(\lambda) = \begin{cases} \frac{\operatorname{arcsinh}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} & \text{dla } \lambda > 1 \\ \frac{\arcsin(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} & \text{dla } \lambda < 1 \end{cases} \quad (6.30)$$

oraz

$$g_t(\lambda) = \begin{cases} \frac{\operatorname{arctg}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} & \text{dla } \lambda > 1 \\ \frac{\operatorname{arcth}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} & \text{dla } \lambda < 1 \end{cases} \quad (6.31)$$

Uśrednienia funkcji $G(\theta, \theta_0)$ po kątach θ, θ_0 nie daje się wykonać analitycznie. Wyniki obliczeń numerycznych wskazują jednak, że dla praktycznych wartości stopnia deformacji λ średnia $\langle G(\theta, \theta_0) \rangle$ jest zanedbywalnie mała.

Ostatecznie, energia swobodna deformacji łańcuchów splecionych wyraża się przez

$$\frac{\Delta F_{\text{sieć, sp}}}{KTH_{\text{sp}}} = \frac{1}{2} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right] + \frac{1}{4} \left[\lambda + \frac{g_s(\lambda)}{\lambda^{1/2}} \right]^2 - 1 + \ln \lambda +$$

$$+ g_t(\lambda) - 1 + \langle G \rangle \quad (6.32)$$

gdzie funkcje g_s, g_t dane są przez (6.30), (6.31), zaś $\langle G \rangle$ oznacza zanedbywalnie małą poprawkę wynikającą z uśrednienia funkcji danej przez (6.24).

Dla małych deformacji $|\lambda - 1| \ll 1$ wzór (6.32) upraszcza się do

$$\frac{\Delta F_{\text{sieć, sp}}}{KTH_{\text{sp}}} = 1.72 |\lambda - 1|^2 \quad (6.33)$$

Zachowanie się funkcji $\Delta F_{\text{sieć, sp}}(\lambda)$ łatwo jest zbadać z pomocą obliczeń numerycznych. Prosty model sieci i splecionych łańcuchów, jaki używany jest w tej pracy, nie wymaga określenia żadnych parametrów dodatkowych oprócz ilości łańcuchów splecionych i swobodnych (nie splecionych). Wyrażając energię

swobodną deformacji jako energię swobodną przypadającą na jeden łańcuch sieci (tak jak jest to napisane we wzorze 6.32) otrzymujemy bezparametrową funkcję stopnia deformacji λ .

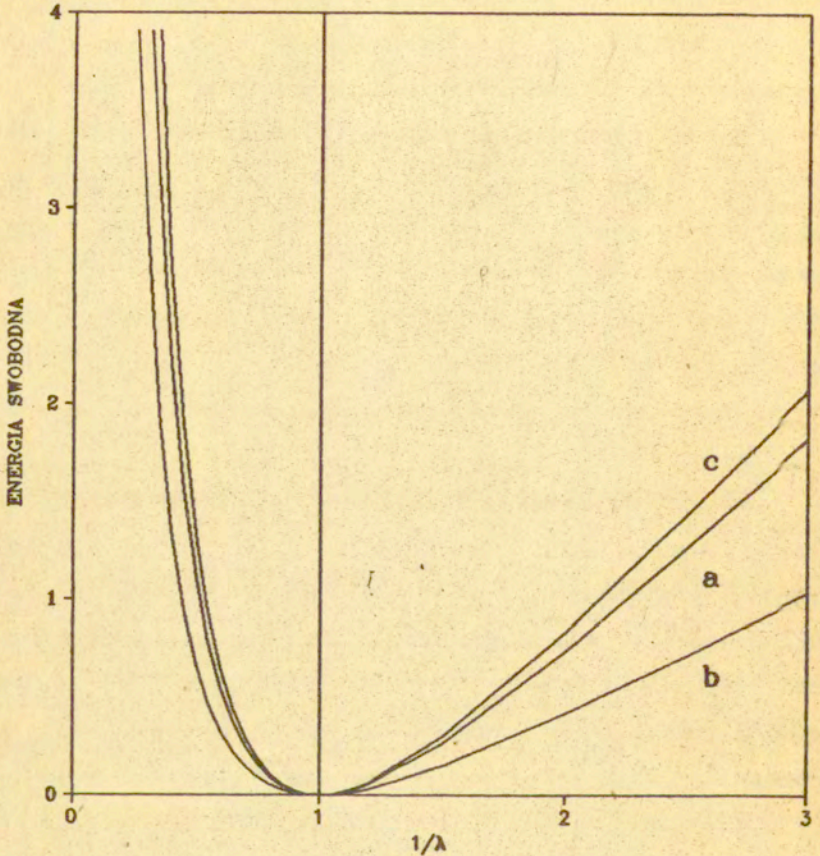
Wykres zależności energii swobodnej deformacji przypadającej na jeden spleątany łańcuch przedstawia rysunek 2. Dla porównania wykreślono na nim również krzywe odpowiadające energii swobodnej sieci bez spletań (afinicznej) oraz sieci, w której splećtań zastąpiono przez trwałe węzły zlokalizowane w połowie długości konturowej łańcuchów, co równoważne jest powstaniu sieci o dwukrotnie większej liczbie łańcuchów (krótszych!).

Jak widać z rysunku (rys.2) energia swobodna deformacji przypadająca na jeden łańcuch spleątany jest zawsze większa od energii swobodnej łańcucha nie spleatanego a przy tym mniejsza od energii łańcucha z trwałym węzłem. Wniosek ten jest oczywisty, gdyż splećtanie wprowadza ograniczenia swobody konformacyjnej łańcucha, które nie są jednak aż tak silne jak w przypadku węzła trwałego.

Opierając się na wzorach (6.11),(6.17),(6.32) możemy teraz przystąpić do obliczenia siły napięcia sieci z łańcuchami spletanymi.

Wkład do siły napięcia sieci pochodzący od łańcuchów nie spleatanych wynosi

$$\frac{f_{\text{sieć, sw}(\lambda)}}{\rho_{\text{KTH}_{\text{sw}}}} = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \quad (6.34)$$



Rys. 2

Zależność energii swobodnej deformacji przypadającej na jeden łańcuch, $\frac{2F}{3KTH}$, od odwrotności stopnia deformacji, $1/\lambda$, dla: a) sieci łańcuchów splecionych, $F=F_{sp}$, $M=M_{sp}$; b) sieci bez spleciań, $F=F_{sw}$, $M=M_{sw}$; c) sieci, w której spleciaństwa zastąpiono przez trwałe węzły umieszczone w połowie długości konturowej, $F=2F_{sw}$, $M=M_{sw}$. Zakres $1/\lambda > 1$ odpowiada jednoosiowemu ścisaniu, $1/\lambda < 1$ jednoosiowemu rozciąganiu.

Wkład pochodzący od łańcuchów splecionych otrzymujemy różniczkując po λ energię swobodną deformacji określona przez (6.32). Po elementarnych przekształceniach otrzymujemy:

$$\frac{f_{\text{sieć, sw}}(\lambda)}{\rho_{\text{KTH}_{\text{sw}}}} = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{\lambda}{2} \left[1 - \frac{g_s(\lambda)}{\lambda^{3/2}} - \frac{g_s^2(\lambda)}{\lambda^{3-1}} + \frac{3}{2} \frac{1-g_s^2(\lambda)}{\lambda^{3-1}} \right] +$$

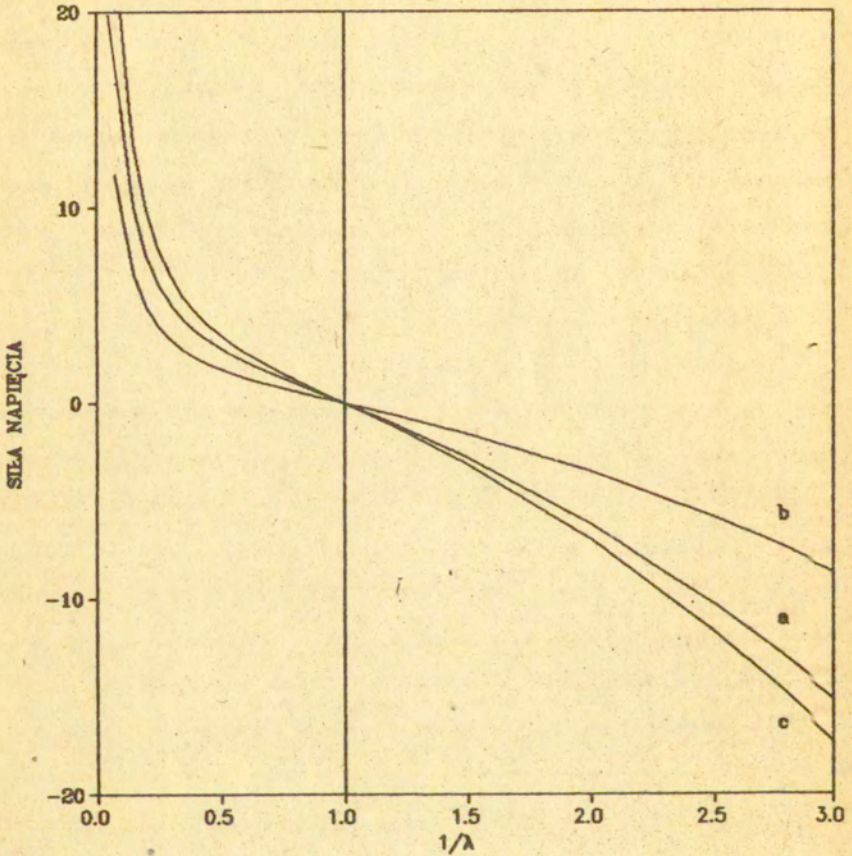
$$+ \frac{1}{\lambda} \left[1 - \frac{3}{2} g_t(\lambda) + \frac{3}{2} \frac{1-g_t(\lambda)}{\lambda^{3-1}} \right] - \langle G' \rangle \quad (6.35)$$

gdzie g_t, g_s są funkcjami zdefiniowanymi przez (6.30), (6.31) zaś $\langle G' \rangle$ jest zanedbywalnie małe.

Dla małych deformacji $|\lambda-1| \ll 1$

$$\frac{f_{\text{sieć, sw}}(\lambda)}{\rho_{\text{KTH}_{\text{sw}}}} = 3.44 |\lambda-1| \quad (6.36)$$

Z obliczeń numerycznych, których wyniki przedstawione są na rysunku 3 można wyciągnąć wniosek, że podobnie jak w przypadku energii swobodnej deformacji, również siła napięcia sieci splecionej przebiega ma wartości zawarte pomiędzy siłą napięcia



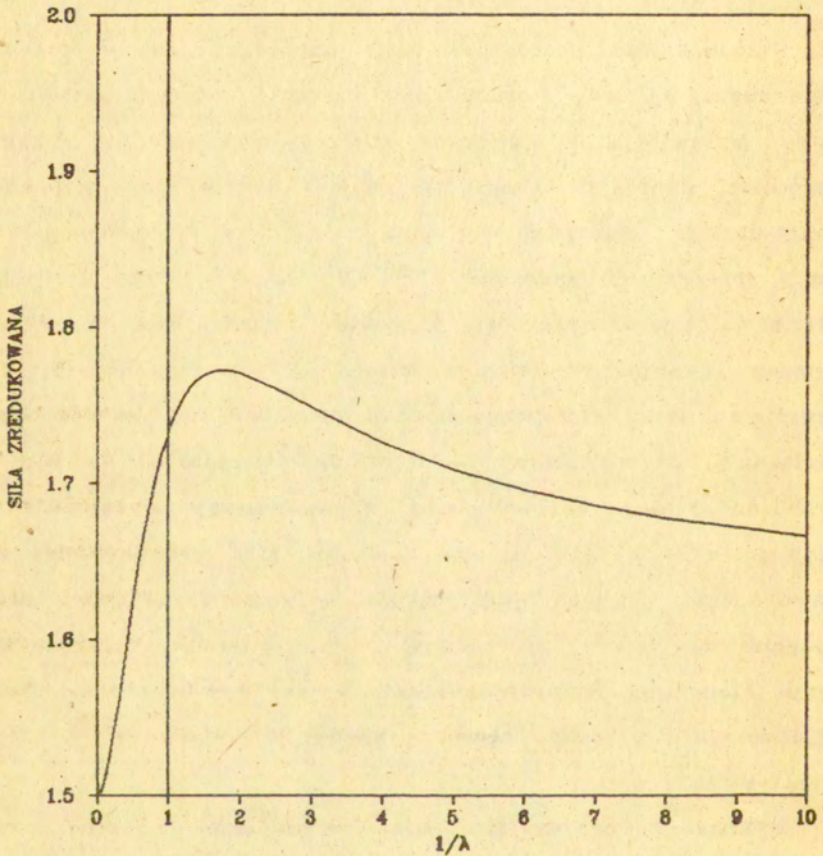
Rys.3

Zależność siły napięcia sieci przypadającej na jeden łańcuch, $\frac{2f}{3\rho kTM}$, od odwrotności stopnia deformacji, $1/\lambda$, dla: a) sieci łańcuchów splecionych, $f=f_{sp}$, $M=M_{sp}$; b) sieci bez spleciań, $f=f_{sw}$, $M=M_{sw}$; c) sieci, w której spleciań zastąpiło przez trwałe węzły umieszczone w połowie długości konturowej, $f=2f_{sw}$, $M=M_{sw}$. Zakres $1/\lambda > 1$ odpowiada jednoosiowemu ściskaniu, $1/\lambda < 1$ jednoosiowemu rozciąganiu.

sieci bez splątania, a siłą napięcia sieci, w której splątania zastąpiono przez trwałe węzły.

Wygodnie jest przedstawić siłę napięcia sieci w postaci zredukowanej tj. jako stosunek siły napięcia rozważanej sieci do $(\lambda - \lambda^{-2})$. Wykreślając zredukowaną siłę napięcia sieci w funkcji odwrotności stopnia deformacji otrzymujemy wykres zwany wykresem Mooney-Rivlina. Nazwa ta pochodzi od twórców fenomenologicznej teorii sprężystości kauczuku^{29,30}, w której energię swobodną deformacji przedstawia się w postaci rozwinięcia w szereg względem inwariantów tensora deformacji. Zachowanie w tym rozwinięciu tylko pierwszego wyrazu prowadzi, dla jednoosiowego rozciągania, do siły napięcia sieci proporcjonalnej do $(\lambda - \lambda^{-2})$, czyli do stałej wartości siły zredukowanej; uwzględnienie kolejnego wyrazu daje liniową zależność siły zredukowanej od odwrotności stopnia deformacji. Proporcjonalność siły napięcia do $(\lambda - \lambda^{-2})$ przewidują również teorie molekularne: teoria Flory'ego¹⁶ (przedstawiana w tej pracy teoria sieci "afinicznych") oraz teoria Jamesa i Gutha³² (sieci "phantom").

Wykres Mooney-Rivlina dla rozważanego modelu trwale splątanych łańcuchów sieci przedstawia rysunek 4. Wykres jest wyraźnie nieliniowy i niemonotoniczny. Charakterystyczne jest maksimum pojawiające się dla $\lambda > 1$. Jak się okazuje podobną zależność siły zredukowanej od odwrotności stopnia deformacji obserwuje się doświadczalnie³¹. Tak więc prosty model splątania zaproponowany w tej pracy prowadzi, dla jednoosiowej deformacji izochorycznej, do przewidywań jakościowo zgodnych z danymi doświadczalnymi.



Rys. 4

Wykres Mooney-Rivlina dla sieci łańcuchów splątanych, zależność siły zredukowanej, $f^* = \frac{2f_{sp}}{3kT_p(\lambda - \lambda^{-2})}$, od odwrotności stopnia deformacji, $1/\lambda$. Zakres $1/\lambda > 1$ odpowiada jednoosiowemu ścisnaniu, $1/\lambda < 1$ jednoosiowemu rozciąganiu.

7. Podsumowanie

Przedstawiony w pracy prosty model łańcucha spletanego, łańcuch N-swobodnie połączonych segmentów przeslizgujący się swobodnie przez nieskończenie mały pierścień, okazał się bardzo użyteczny. Mimo niewątpliwie drastycznych uproszczeń model zachowuje najistotniejszą cechę splecania jaką jest możliwość swobodnego (mniej lub bardziej) ruchu łańcucha wzdłuż konturu. Jak się okazało, wystarcza to by, przynajmniej jakościowo poprawnie przewidzieć zachowanie się sieci spletaných łańcuchów poddanej jednoosiowej deformacji. Istotne jest, że jakościowo poprawne wyniki osiągnięte zostały bez potrzeby wprowadzania zmiennych parametrów modelowych. Tak więc przedstawiona teoria ma charakter uniwersalny, o ile tylko łańcuchy sieci są wystarczająco długie by usprawiedliwić asymptotyczne przybliżenie $N \gg 1$.

Większość istniejących obecnie równowagowych teorii splecan 24-28 wymaga wprowadzania parametrów modelowych, których natura nie zawsze jest jasna a wartości przyjmowane są tak by zapewnić najlepszą zgodność z danymi doświadczalnymi. W przypadku najlepiej zgodnej z doświadczeniem teorii Flory'ego 24, zmienny parametr opisuje wielkość ograniczeń nakładanych na fluktuację węzłów sieci przez splecania z sąsiednimi łańcuchami. Sposób wprowadzenia tego parametru jest dość arbitralny, a jego wielkość wynikać może jedynie z dopasowania do wyników doświadczalnych. Dla modeli wprowadzających ograniczenia swobody łańcucha przez zamknięcie go wewnątrz rury ("tube models" 25,26) zmiennym parametrem

jest m.in średnica rury, która nie może być jednoznacznie określona.

Drugą ważną cechą przedstawionego modelu jest, oprócz uniwersalności, prostota. Wychodząc z prostych i przejrzystych założeń doszliśmy do prostych wyników - funkcje określające energię swobodną i siłę napięcia sieci podane są w postaci zamkniętej, wygodnej do obliczeń numerycznych. Wyjątkowo prosty jest również wzór określający asymptotyczną statystykę łańcucha z więzłem typu splątania (wzór (2.22)). Jego zastosowanie nie musi się przy tym ograniczać jedynie do problemów splątania. Jak widać $W_N(r, r_0)$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia dowolnego segmentu łańcucha w odległościach r, r_0 od końców łańcucha. Prawdopodobieństwo takie może mieć zastosowanie np. w problemach krystalizacji, kiedy to we wczesnej fazie krystalizacji interesuje nas z jakim prawdopodobieństwem któryś z segmentów łańcucha może się znaleźć w bezpośrednim sąsiedztwie istniejącego zarodka krystalicznego (teoria nukleacji). Rozkład prawdopodobieństwa $W_N(r, r_0)$ ma też podstawowe znaczenie jako przykład fizycznie sensownego nieregularnego rozwiązania równania dyfuzji (por. paragraf 5).

Dalsze prace związane z rozszerzeniem przedstawionej teorii polegać mogą na zbadaniu zachowania się modelowej sieci w trakcie deformacji różnych od deformacji jednoosiowej (deformacja dwuosiowa, pęcznienie itp.) a także na stosowaniu wyprowadzonej asymptotycznej statystyki łańcucha z więzłem typu splątania do problemów krystalizacji, bądź też do splątania w specyficznych sieciach modelowych (np. sieci złożonej z łańcuchów pierścieniowych).

SPIS LITERATURY

1. Lord Rayleigh, Scientific Papers, 6, 604, 1899
2. Lord Rayleigh, Phil. Mag, 37, 321, 1919
3. Kuhn W., Koll. Zs., 68, 2, 1934
4. Katchalsky A., Kunzle O., Kuhn W., J. Polym. Sci.,
5, 283, 1950
5. Chandrasekhar S., Revs. Modern Phys., 15, 1, 1943
6. Treloar L., Trans. Faraday Soc., 42, 77, 1946
7. Debye P., J. Chem. Phys., 14, 636, 1946
8. Volkenstein M. V., Konfiguracjonnaja Statistika
Polimernych Cepiej, Moskwa, 1959
9. Flory P. J., Statistics of Chain Molecules, Interscience
Publishers, New York, 1969
10. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell
University Press, Ithaca New York, 1971
11. de Gennes P. G., Scaling Concepts in Polymer Physics,
Cornell University Press, Ithaca and London, 1980
12. Ziabicki A., Colloid Polym. Sci., 254, 1, 1976
13. Graessley W. W., Pearson D. S., J. Chem. Phys., 66, 3363, 1977
14. Wall F. T., J. Chem. Phys., 11, 527, 1943
15. Treloar L. R. G., Trans. Faraday Soc., 39, 36, 241, 1943
16. Flory P. J., J. Chem. Phys., 17, 303, 1949
17. Ishihara A., Statistical Physics, Academic Press, New
York and London, 1974
18. Kramer O., Carpenter R. L., Ty V., Ferry J. D.,
Macromolecules, 7, 79, 1974
19. Valles E. H., Macosko C. W., Macromolecules, 12, 673, 1979

20. Pearson D. S. , Graessley W. W. , Macromolecules, 13, 1045, 1980
21. Batsberg W. , Kramer O. , J. Chem. Phys. , 74, 6507, 1981
22. Bueche A. M. , J. Polym. Sci. , 19, 297, 1956
23. Mullins L. , J. Appl. Polymer Sci. , 2, 257, 1959
24. Flory P. J. , J. Chem. Phys. , 66, 5720, 1977
25. Marrucci G. , Macromolecules, 14, 434, 1981
26. Gaylord R. J. , J. Polym. Eng. Sci. , 19, 267, 1979
27. Ball R. C. , Doi M. , Edwards S. F. , Polymer (GB), 22, 8, 1010, 1981
28. Marrucci G. , Rheol. Acta, 18, 193, 1979
29. Mooney M. J. , J. Colloid Sci. , 6, 96, 1951
30. Rivlin R. S. , Philos. Trans. R. Soc. London, A241, 379, 1948
31. Pak H. , Flory P. J. , J. Polym. Sci. , Polym. Phys. Ed. , 17, 1845, 1979
32. Guth E. , James H. M. , J. Chem. Phys. , 11, 455, 1943

Dodatek A

Zajmijmy się obliczeniem dwóch średnich wartości wyrażen: $r r_0$ oraz $\ln(\alpha r + \alpha_0 r_0)$, średnich z rozkładem $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ danym przez wzór (2.21).

Z definicji mamy

$$\langle r r_0 \rangle = \int r r_0 W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (\text{A. 1})$$

oraz

$$\langle \ln(\alpha r + \alpha_0 r_0) \rangle = \int \ln(\alpha r + \alpha_0 r_0) W_N(\underline{r}, \underline{r}_0) d\underline{r} d\underline{r}_0 \quad (\text{A. 2})$$

Zarówno funkcja rozkładu $W_N(\underline{r}, \underline{r}_0)$ jak i funkcje usredniane zależą jedynie od długości wektorów $\underline{r}, \underline{r}_0$ stąd też wygodnie jest wprowadzić nowe zmienne R, r jak następuje

$$R = r + r_0 \quad (\text{A. 3})$$

$$r = r - r_0 \quad (\text{A. 4})$$

Przejście w calce (A.1) do zmiennych sferycznych a następnie do zmiennych R, r prowadzi do

$$\langle r r_0 \rangle = \pi^{1/2} \left[\frac{3}{2N} \right]^{5/2} \int_0^\infty dR R \exp \left[-\frac{3R^2}{2N} \right] \int_0^R dr (R^2 - r^2)^2 \quad (\text{A. 5})$$

dokonując całkowania po dr otrzymujemy

$$\langle rr_0 \rangle = \pi^{1/2} \left[\frac{3}{2N} \right]^{5/2} \frac{8}{15} \int_0^{\infty} dR R^6 \exp \left[-\frac{3R^2}{2N} \right] \quad (\text{A. 6})$$

skąd

$$\langle rr_0 \rangle = \frac{N}{3} \quad (\text{A. 7})$$

Podobne postępowanie prowadzi do obliczenia średniej $\ln(\alpha r + \alpha_0)$.

Mamy

$$\langle \ln(\alpha r + \alpha_0 r_0) \rangle = 2\pi^{1/2} \left[\frac{3}{2N} \right]^{5/2} \int_0^{\infty} dR R \exp \left[-\frac{3R^2}{2N} \right]$$

$$\cdot \int_{-R}^R dr \ln \left[\frac{\alpha + \alpha_0}{2} R + \frac{\alpha - \alpha_0}{2} r \right] (R^2 - r^2) \quad (\text{A. 8})$$

Wprowadźmy oznaczenia

$$A = \frac{\alpha + \alpha_0}{2} \quad a = \frac{\alpha - \alpha_0}{2} \quad (\text{A. 9})$$

Całkowanie (A.8) po dr daje

$$\langle \ln(\alpha r + \alpha_0 r_0) \rangle = 2\pi^{1/2} \left[\frac{3}{2N} \right]^{5/2} \int_0^{\infty} dR R^4 \exp\left[-\frac{3R^2}{2N}\right].$$

(A. 10)

$$\left[\frac{2}{3} \ln(A+a)R + \frac{2}{3} \ln(A-a)R + \left[\frac{A}{a} - \frac{1}{3} \frac{A^3}{a^3} \right] \ln \frac{A+a}{A-a} - \frac{16}{9} + \frac{2A^2}{3a^2} \right]$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$\langle \ln(\alpha r + \alpha_0 r_0) \rangle = \frac{1}{2} \ln(A^2 - a^2) + \frac{3}{4} \left[\left[\frac{A}{a} - \frac{1}{3} \frac{A^3}{a^3} \right] \ln \frac{A+a}{A-a} - \frac{16}{9} + \frac{2A^2}{2a^2} \right] +$$

+ const

(A. 11)

gdzie a, A dane są przez (A.9).

W ten sposób dokonaliśmy uśrednienia funkcji $\ln(\alpha r + \alpha_0 r_0)$, w której α, α_0 były stałymi. W przypadku kiedy α, α_0 zależą od orientacji wektorów $\underline{r}, \underline{r}_0$, jak jest to w równaniu (6.20) pełna średnia wynika z uśrednienia (A.11) po kątach θ, θ_0 .