高分子链构象统计和粘弹性的图形理论

——分子图的本征多项式系数与高分子链尺寸的关系

杨玉良　　于同隐

（复旦大学材料科学研究所，上海）

一、引　言

由N个链段相互连接形成的高分子链的弹性势能可表示为

$$V=\frac{3kT}{2b^2}\sum_{i<j}^{N}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2, \tag{1}$$

这里，k是 Boltzmann 常数；T是绝对温度；b^2是链段的均方尺寸；$\boldsymbol{r}_i$和$\boldsymbol{r}_j$分别为第i和第j个链段的位置向量．上式的求和遍历所有互相连接的链段．式(1)也可表示为一个二次型

$$V=\frac{3kT}{2b^2}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{QZQ}^T), \tag{2}$$

这里 Tr 表示求迹，$\boldsymbol{Q}$是 $3\times N$ 阶的阵矩，其元为N个位置向量 $\boldsymbol{r}_i(i=1,2,\cdots,N)$的分量 x_i, y_i, z_i；$\boldsymbol{Q}^T$是$\boldsymbol{Q}$的转置；而$\boldsymbol{Z}$在高分子文献中称为 Zimm 阵矩[1]，相应于图论中的 Kirchhoff 矩阵或称为导纳矩阵[2]．

Eichinger 已经证明[3]，链迴转半径的各阶矩可由$\boldsymbol{Z}$的所有非零本征值的倒数求得

$$\langle s^2\rangle=\frac{b^2}{N}\sum_{P=1}^{N-1}\frac{1}{\lambda_P}=\frac{b^2}{N}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{Z}^+)=\frac{b^2}{N}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1}), \tag{3}$$

$$\langle s^4\rangle-\langle s^2\rangle^2=\frac{2b^4}{3N^2}\sum_{P=1}^{N-1}\frac{1}{\lambda_P^2}=\frac{2b^4}{3N^2}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{Z}^+)^2=\frac{2b^4}{3N^2}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^2, \tag{4}$$

$$\langle s^6\rangle-3\langle s^4\rangle\langle s^2\rangle+2\langle s^2\rangle^3=\frac{8b^6}{9N^3}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{Z}^+)^3=\frac{8b^6}{9N^3}\sum_{P=1}^{N-1}\frac{1}{\lambda_P^3}=\frac{8b^6}{9N^3}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^3, \tag{5}$$

……

同时 Eichinger 也已证明$\boldsymbol{Z}_N$只有一个零本征值，而且其余所有的非零本征值与 Rouse 矩阵$\boldsymbol{R}_{N-1}$的所有本征值完全相同．上面$\lambda_P(P=1,2,\cdots,N-1)$是$\boldsymbol{Z}_N$的非零本征值，$\boldsymbol{Z}^+$是$\boldsymbol{Z}$的广义逆阵．

虽然，$\boldsymbol{Z}_N$可方便地由图论方法来构造[4]，但由它存在一个零本征值而不存在通常意义上的逆阵，因此只能求其广义逆阵$\boldsymbol{Z}^+$．由于$\boldsymbol{Z}^+$求解的困难，由$\boldsymbol{Z}^+$求算链尺寸的方法仅适用于一些简单结构的链[3]．

著名的 Kramer 规则也被广泛用于$\langle s^2\rangle$的计算，

本文 1986 年 5 月 7 日收到．

$$\langle s^2\rangle = \frac{b^2}{N}\sum_i n_i(N-n_i), \tag{6}$$

它已由许多研究者所导出[5-7]. 最近，Pearson 和 Raju[8,9] 又导出了计算 $\langle s^4\rangle$ 的更高级的 Kramers 规则

$$\langle s^4\rangle - \langle s^2\rangle^2 = \frac{2b^4}{3N^4}\left[2\sum_{i<j} n_i^2 n_j^2 + \sum_i n_i^2(N-n_i)^2\right], \tag{7}$$

然而必须指出，式(6)和(7)仅适用于不含闭环的开链结构.

作者在前文中[4,10-13]将唐敖庆和江元生等[14]发展的本征值问题的图形理论运用于高分子粘弹性问题的理论计算. 用图论方法我们可以很方便地构造出 $\boldsymbol{Z}$ 阵并求得它的本征多项式 $P_G(\lambda)$. 进而可以求得各种结构高分子链的线性粘弹性质和链的统计尺寸. 本文将给出 $P_G(\lambda)$ 的系数和高分子链尺寸的普遍适用的关系.

二、理　论

前文中[10]，我们已经证明 Zimm 矩阵 $\boldsymbol{Z}_N$ 的本征多项式 $P_G(\lambda)$ 和 Rouse 矩阵 $\boldsymbol{R}_{N-1}$ 的本征多项式 $P_R(\lambda)$ 的关系为

$$P_R(\lambda) = -P_G(\lambda)/\lambda, \tag{8}$$

设

$$P_G(\lambda) = \sum_{P=0}^{N}\alpha_P\lambda^{N-P}, \tag{9}$$

则

$$P_R(\lambda) = \sum_{P=0}^{N-1}(-\alpha_P)\lambda^{N-P-1}. \tag{10}$$

将 $P_R(\lambda)$ 对其根 $\lambda_P(P=1,2,\cdots,N-1)$ 展开，得

$$P_R(\lambda) = (\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)\cdots(\lambda_P-\lambda)\cdots(\lambda_{N-1}-\lambda) = \prod_{P=1}^{N-1}(\lambda_P-\lambda)$$

$$= \prod_{P=1}^{N-1}\lambda_P\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_P}\right), \tag{11}$$

两边取对数，得

$$\ln P_R(\lambda) = \sum_{P=1}^{N-1}\left[\ln\lambda_P + \ln\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_P}\right)\right]. \tag{12}$$

将上式右边第二项的因子 $\ln\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_P}\right)$ 作 Taylor 展开，得

$$\ln P_R(\lambda) = \ln\prod_{P=1}^{N-1}\lambda_P - \sum_{P=1}^{N-1}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i}\left(\frac{\lambda}{\lambda_P}\right)^i, \tag{13}$$

因有

$$\prod_{P=1}^{N-1}\lambda_P = \det(\boldsymbol{R}_{N-1}). \tag{14}$$

又由式(10)可知

$$\det(\boldsymbol{R}_{N-1}) = -\alpha_{N-1}, \tag{15}$$

则

$$\ln P_R(\lambda) = \ln(-\alpha_{N-1}) - \sum_{P=1}^{N-1}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i}\left(\frac{\lambda}{\lambda_P}\right)^i. \tag{16}$$

又因

$$\sum_{P=1}^{N-1}\frac{1}{\lambda_P^i}=\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i, \tag{17}$$

则式(16)可重写为

$$\ln P_R(\lambda)=\ln(-\alpha_{N-1})-\sum_{i=1}^{\infty}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i\frac{\lambda^i}{i}. \tag{18}$$

则式(18)指数化,得

$$P_R(\lambda)=-\alpha_{N-1}\exp\left[-\sum_{i=1}^{\infty}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i\frac{\lambda^i}{i}\right], \tag{19}$$

进一步将指数项依 Taylor 展开后可得

$$\begin{aligned}P_R(\lambda)=\sum_{P=1}^{N-1}(-\alpha_P)\lambda^{N-P-1}=-\alpha_{N-1}\Bigg\{1&-\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i}{i}\lambda^i\\&+\frac{1}{2!}\left[\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i}{i}\lambda^i\right]^2-\frac{1}{3!}\left[\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i}{i}\lambda^i\right]^3\\&+\cdots+\frac{(-1)^K}{K!}\left[\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^i}{i}\lambda^i\right]^K+\cdots\Bigg\}.\end{aligned} \tag{20}$$

或展开后记为

$$\begin{aligned}\sum_{P=0}^{N-1}\frac{\alpha_P}{\alpha_{N-1}}\lambda^{N-P-1}=1&-\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})\lambda+\left\{\frac{[\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})]^2}{2}-\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^2}{2}\right\}\lambda^2\\&+\left\{\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^2}{2}-\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^3}{3}+\frac{[\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})]^3}{6}\right\}\lambda^3\\&+\cdots\cdots,\end{aligned} \tag{21}$$

比较上式两边 λ 同次幂的系数可得

$$\frac{\alpha_{N-1}}{\alpha_{N-1}}=1,\ (P=N-1), \tag{22}$$

$$\frac{\alpha_{N-2}}{\alpha_{N-1}}=-\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1}),\ (P=N-2), \tag{23}$$

$$\frac{\alpha_{N-3}}{\alpha_{N-1}}=\frac{1}{2}\{[\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})]^2-\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^2\},\ (P=N-3), \tag{24}$$

$$\frac{\alpha_{N-4}}{\alpha_{N-1}}=\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^2}{2}-\frac{\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})^3}{3}-\frac{[\mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_{N-1}^{-1})]^3}{6},\ (P=N-4). \tag{25}$$

$$\cdots\cdots$$

最后,由式(3)~(5),我们得到 Zimm 矩阵 $\boldsymbol{Z}$ 的本征多项式 $P_G(\lambda)$ 的系数与链的统计尺寸之间的关系为

$$\langle s^2\rangle=-\frac{b^2}{N}\frac{\alpha_{N-2}}{\alpha_{N-1}}, \tag{26}$$

$$5\langle s^2\rangle^2-3\langle s^4\rangle=\frac{4b^4}{N^2}\frac{\alpha_{N-3}}{\alpha_{N-1}}, \tag{27}$$

$$15\langle s^4\rangle\langle s^2\rangle-\frac{4}{3}\langle s^2\rangle^3-3\langle s^6\rangle=\frac{8b^6}{N^3}\frac{\alpha_{N-4}}{\alpha_{N-1}}, \tag{28}$$

.....

自然我们还可以写出更高级的项. 式(26)～(28)给出了由 $P_G(\lambda)$ 的系数求算链尺寸的方法. 这里不仅避免了 $\boldsymbol{Z}$ 的广义逆阵 $\boldsymbol{Z}^+$ 的求算，而且式(26)～(28)适用于任意结构的链，包括含有闭环的链. 由于 $P_G(\lambda)$ 可由图论方法很容易地求得[4,10-14]，其系数的求算也不困难，因此本文的方法将优于现存的其它方法. 文献[10]已经给出了许多计算实例，这里就不重复了.

三、讨　论

本文的方法不仅适用于任意拓扑结构的链，而且还可推广应用到链段具有不同统计权重的共聚物链[15]. 由于高分子粘弹性分子理论的 Rouse 模型[16]中，$\langle s^2\rangle$ 和 $\langle s^4\rangle$ 与一些线性粘弹行为有着密切的联系，因此同时也能获得一些高分子链的线性粘弹行为，这些问题作者在前文中[4,10-13]已有详述.

参　考　文　献

[1] Forsman, W. C., *J. Chem. Phys.*, 65(1976), 4111.
[2] Mallion, R. B., *Chem. Phys. Lett.*, 36(1975), 170.
[3] Eichinger, B. E., *Macromolecules*, 13(1980), 1.
[4] Yang, Y., Yu, T., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5(1984), 1.
[5] Kramers, H. A., *J. Chem. Phys.*, 14(1946), 415.
[6] Zimm, B. H., Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 17(1949), 1301.
[7] Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, 1971.
[8] Pearson, D. S., Raju, V. R., *Macromolecules*, 15 (1982), 294.
[9] Pearson, D. S., Raju, V. R., *Macromolecules*, 16(1983), 714.
[10] Yang, Y., Yu T., *Makromol. Chem.*, 186(1985), 513.
[11] Yang, Y., Yu, T., *Makromol. Chem.*, 186(1985), 609.
[12] Yang, Y., Yu T., *Makromol. Chem.*, 187(1986), 441.
[13] Yang, Y., Yu, T., *Makromol. Chem.*, 187 (in press).
[14] 唐敖庆、江元生等，分子轨道的图形理论，科学出版社，1980.
[15] 杨玉良、于同隐，中国科学(待发表).
[16] Rouse, P. E., *J. Chem. Phys.*, 21(1953), 1272.