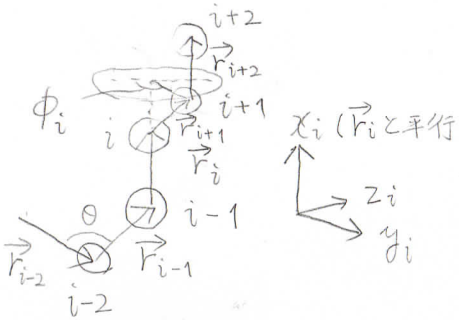
自由回転鎖、束縛回転鎖の$\langle R^2 \rangle$導出



$$\vec{r}_i = \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{r}_{i+1} = \begin{pmatrix} -b\cos\theta \\ -b\sin\theta\cos\phi_i \\ b\sin\theta\sin\phi_i \end{pmatrix} = T_i \cdot \vec{r}_i$$

T_i : (x_i, y_i, z_i)から$(x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1})$への座標変換行列

$$\langle R^2 \rangle = nb^2 + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = (b, 0, 0)\langle T_i T_{i+1} \cdots T_{j-1} \rangle \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= b^2 \langle T_i T_{i+1} \cdots T_{j-1} \rangle$$

各内部回転が独立に起こるとき、

$$\langle T_i T_{i+1} \cdots T_{j-1} \rangle = \langle T \rangle^{j-i}$$

ただし、

$$\langle T \rangle = \begin{pmatrix} -\cos\theta & 0 & 0 \\ -b\sin\theta\langle\cos\phi\rangle & 0 & 0 \\ b\sin\theta\langle\sin\phi\rangle & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

内部回転ポテンシャルは偶関数であるとすると、$\langle \sin\phi \rangle = 0$

等比級数の公式より、$k = j - i$，Eを単位行列とすると、

$$\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n} \langle T \rangle^{j-i} = \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-i} \langle T \rangle^{k}$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\langle T \rangle - \langle T \rangle^{n-i+1}\right)\left(E - \langle T \rangle\right)^{-1}$$

$$= \left[(n-1)\langle T \rangle - \left(\langle T \rangle^2 - \langle T \rangle^{n+1}\right)\left(E - \langle T \rangle\right)^{-1}\right]\left(E - \langle T \rangle\right)^{-1}$$

$\langle \cos\phi \rangle = c$，$D = (1-\cos\theta)(1-c^2)$として

$$\left(E - \langle T \rangle\right)^{-1}$$

$$= \frac{1}{D}\begin{pmatrix} 1+c+\sin\theta(c+c^2) & (1+\cos\theta)(1+c) & 0 \\ \sin\theta(c+c^2) & (1+\cos\theta)(1+c) & 0 \\ 0 & 0 & (1+\cos\theta)(1-c) \end{pmatrix}$$

$$\lim_{n\to\infty} \langle R^2 \rangle = nb^2\left[E + \langle T \rangle\left(E - \langle T \rangle\right)^{-1}\right]$$

$$= nb^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \frac{1-\langle\cos\phi\rangle}{1+\langle\cos\phi\rangle}$$

自由回転鎖の場合$\langle \cos\phi \rangle = 0$

n^0の項まで近似すると、

$$\langle R^2 \rangle \approx nb^2 \left\{ \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} + \frac{2\cos\theta\left[1-(-\cos\theta)^n\right]}{n(1+\cos\theta)^2} \right\}$$