

УДК 541.64 : 539.199 : 517.9

СВОЙСТВА СИСТЕМ ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В СТАТИСТИКЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Кысленка А.

Обрыв бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений для функций распределения координат макромолекул с помощью приближения самосогласованного поля (ССП) для двух типов таких систем уравнений – Боголюбова – Борна – Грина – Ивона (ББГИ) и Кирквуда – приводит к неэквивалентным следствиям: система уравнений Кирквуда описывает ССП Рейсса и является поэтому эквивалентом вариационного принципа Рейсса; уравнения ББГИ эквивалентны в этом смысле уравнениям, полученным с помощью вероятностного подхода Эдвардса. Такое несовпадение физических следствий является результатом использования аппроксимации ССП (или Маркова), что аналогично ситуации в теории жидкостей и неидеальных газов, где применение суперпозиционного приближения Кирквуда к обоим типам систем уравнений также приводит к различным физическим следствиям.

Из теории жидкостей и неидеальных газов хорошо известно, что две системы интегро-дифференциальных уравнений, построенные путем дифференцирования функции распределения системы по параметру взаимодействия – система Кирквуда или по координате – система уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Ивона (ББГИ), являются в точности эквивалентными, т. е. существует преобразование, переводящее эти системы из одной в другую. Поскольку решение этих бесконечных систем уравнений наталкивается на непреодолимые математические трудности, вводятся так называемые заключительные аппроксимации, с помощью которых системы уравнений оказываются замкнутыми. В теории жидкостей и неидеальных газов вводят суперпозиционное приближение Кирквуда, обрывая систему на втором члене бесконечной цепочки. Именно таким образом нарушается физическая эквивалентность полученных приближенных интегральных уравнений [1, 2].

При описании полимерной цепи с помощью систем Кирквуда и ББГИ мы встречаемся с подобной же ситуацией. Первые члены обеих систем являются до введения заключительных аппроксимаций опять в точности эквивалентными (Приложение). В физике полимеров, в отличие от теории жидкостей и неидеальных газов, вообще говоря, нельзя пользоваться суперпозиционным приближением Кирквуда. Сущность этого приближения заключается в пренебрежении непрямыми корреляциями между некоторой подсистемой частиц и остальными частицами жидкости. Такое пренебрежение некорректно для систем, не обладающих трансляционной инвариантностью. Именно такой системой является полимерная цепь. Согласно Рейссу [3] и Эдвардсу [4], парные взаимодействия между мономерными звеньями могут быть заменены неизвестными самосогласованными полями (ССП). Однако введение начала ССП приводит к нарушению трансляционной симметрии пространства и, как следствие, к пренебрежению непрямой корреляцией, включающей эффекты, связанные с цепным строением системы, поэтому такое введение суперпозиционного приближения у полимеров необоснованно.

Использование суперпозиционного приближения для выводения ССП Рейсса [5] достаточно подробно обсуждалось в работах [6, 7]. Там же было показано, что введение ССП несовместимо с суперпозиционным приближением. Возникает еще одна проблема, связанная с использованием приближения ССП, приводит ли введение заключительной аппроксимации ССП в первые члены систем уравнений типа Кирквуда или ББГИ для полимерной цепи к ситуации, подобной возникающей в теории жидкостей, или такое введение ССП приводит в обоих случаях к одинаковым физическим следствиям.

Система Боголюбова — Борна — Грина — Ивона. Подходящим способом рассмотрения последствий введения приближений СПП Рейсса и Эдвардса в системы ББГИ и Кирквуда является введение в первые члены этих последовательностей физических предположений (заключительных аппроксимаций), идентичных тем, которыми пользовались Рейсс и Эдвардс.

Первый член системы ББГИ имеет вид [8]

$$-kT \nabla_n p(\mathbf{r}_n, n) = \int p_2(\mathbf{r}_{n-1}, n-1; \mathbf{r}_n, n) \nabla_n R(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) d\mathbf{r}_{n-1} + \\ + \sum_{i=0}^{n-2} \int p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) \nabla_n U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (1)$$

где

$$p(\mathbf{r}_n, n) = z^{-1} \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{kT} \sum_{\substack{0 < i < j < n \\ j \neq i+1}} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\} \delta(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \\ p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) = z^{-1} \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{t=i+1}^n R(\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_{t-1}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{kT} \sum_{\substack{0 < i < j < n \\ j \neq i+1}} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\} \delta(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{n-1} \quad (2)$$

унарная и бинарная функции распределения для полимерной цепи. $\delta(\mathbf{r}_0)$ в правой части уравнений (2) означает, что один из концов полимерной цепи был выбран в качестве начала, т. е. $\mathbf{r}_0 = 0$. $R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})$ обозначает энергию связи, а $U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$ — взаимодействие дальнего порядка, приводящее к эффекту исключенного объема.

Имеет место следующая теорема: если в уравнении (1) функции распределения являются функциями распределения в приближении ССП, то неизвестное СПП $\Phi(\mathbf{r}_n, n)$ определяется из следующего уравнения:

$$p_{\text{SCR}}(\mathbf{r}_n, n) \nabla_n \Phi(\mathbf{r}_n, n) = \sum_{i=0}^{n-2} \int p_{2\text{SCR}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) \nabla_n U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (3)$$

Эта теорема легко доказывается, если положить в уравнении (2) $\sum_{i < j} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \approx \sum_i \Phi(\mathbf{r}_i)$ и подставить полученное соотношение в уравнение (1), после чего сопоставить левые и правые части. Следует отметить, что введение $\Phi(0) = 0$ нарушает трансляционную симметрию пространства.

Из уравнения (3) не вытекает СПП Рейсса. Однако если предположить сферически симметричное распределение вероятностей конфигурации цепи полимера вокруг начала [4], то, согласно работам [5–7], в правой части уравнения (3) можно воспользоваться суперпозиционным приближением, и сферически симметричное поле, явно не зависящее от индекса n , будет полем Эдвардса

$$\Phi(\mathbf{r}_n) = \sum_{i=0}^{n-2} \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_i, i) d\mathbf{r}_i \quad (4)$$

(см. также [7]).

Следует отметить, что первоначальное предположение Эдвардса является по существу марковским приближением для функции распределения полимерной цепи.

Построив «функцию Грина»

$$G_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; j-i) = \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{l=i+1}^j R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{kT} \sum_{l=i+1}^j \Phi(\mathbf{r}_l) \right\} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{j-1} \quad (j > i), \quad (5)$$

можно легко показать, что $p_{2\text{SCF}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) = z_{\text{SCF}}^{-1} G_{\text{SCF}}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; i) G_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_n; n-i)$, т. е. аппроксимация ССП для функции распределения с точностью до постоянной соответствует марковскому приближению [6]. Марковское приближение для уравнения (1)

$$-kT \nabla_n G_{\text{SCF}}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_n; n) = \\ = \int d\mathbf{r}_{n-1} G_{\text{SCF}}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_{n-1}; n-1) G_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n; n) \nabla_n R(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) + \\ + \sum_{i=0}^{n-2} \int G_{\text{SCF}}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; i) G_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; n-i) \nabla_n U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (1')$$

и ССП Эдвардса имеет вид

$$\Phi(\mathbf{r}) = z_{\text{SCF}}^{-1} \sum_{i=0}^{n-2} \int ds U(\mathbf{r} - \mathbf{s}) G_{\text{SCF}}(\mathbf{0}, \mathbf{s}; i) \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{s}; n-i) \quad (4')$$

Система Кирквуда. Первый член системы Кирквуда имеет вид [10]

$$kT \frac{\partial p(\mathbf{r}_n, n; \xi)}{\partial \xi} = p(\mathbf{r}_n, n; \xi) \sum_{i=0}^{n-2} \int \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n; \xi) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_n - \\ - \sum_{i=0}^{n-2} \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n; \xi) d\mathbf{r}_i, \quad (6)$$

где параметр взаимодействия ξ приписан n -му звену цепи.

Подставив теперь в уравнение (6) функции распределения типа ССП (марковского типа) и выполнив в левой части уравнения операцию дифференцирования по ξ , получаем, положив $\xi = 1$,

$$\frac{1}{kT} p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n) \int \Phi(\mathbf{r}_n, n) p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n) d\mathbf{r}_n - \frac{\Phi(\mathbf{r}_n, n)}{kT} p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{kT} p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n) \sum_{i=0}^{n-2} \int \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_{\text{2SCF}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_n - \\
&- \frac{1}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_{\text{2SCF}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) d\mathbf{r}_i
\end{aligned} \tag{7}$$

После сравнения членов полученного уравнения, находим

$$\Phi(\mathbf{r}_n, n) = \sum_{i=0}^{n-2} \int U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) \frac{p_{\text{2SCF}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n)}{p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n)} d\mathbf{r}_i, \tag{8}$$

что в точности совпадает со знакомым ССП Рейсса.

Считая распределение вероятностей конфигураций полимера сферически симметричным относительно начала, можно воспользоваться суперпозиционным приближением $p_{\text{2SCF}}(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_n, n) \approx p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_i, i) p_{\text{SCF}}(\mathbf{r}_n, n)$ (см. также [3, 4, 6–8]). В результате уравнение (8) приводит к ССП Эдвардса.

Отправным пунктом теории эффекта исключенного объема в приближении ССП Рейсса и Эдвардса является замена парных взаимодействий исключенного объема $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ в функциях распределения полимерной цепи неизвестными полями $\Phi(\mathbf{r}_i)$, зависящими от координат только одного мономерного звена. Однако приближения Рейсса и Эдвардса базируются на различных физических принципах, что достаточно ясно показано в работах [6, 7, 12].

Схема Рейсса следует из вариационного принципа, требующего минимума свободной энергии полимерной цепи. Это достигается подходящим выбором неизвестных полей $\Phi(\mathbf{r}_i)$. С другой стороны, ССП Эдвардса является следствием вероятностных представлений. Несмотря на то, что физическая сущность подхода Эдвардса менее ясна, чем подхода Рейсса, система Эдвардса является полностью самосогласованной, в отличие от системы Рейсса (см. также [11, 12]).

По этим причинам результатом обоих подходов являются различные ССП: подход Эдвардса приводит к сферически симметричному полю относительно начала цепи, в то время как из принципа Рейсса следует поле эллиптической симметрии, учитывающее не только присутствие первой мономерной единицы в начале, но и положение n -го мономерного звена. В этом смысле подход Рейсса представляется более строгим [9]. Другими словами, ССП Рейсса является потенциалом, явно зависящим «от времени».

В работе [6] была показана несовместимость суперпозиционного приближения Кирквуда с аппроксимацией ССП (марковским приближением) в случае полимеров. Можно допустить, что этот принцип справедлив только для более совершенного ССП Рейсса: аппроксимация ССП в подходе Рейсса проводится без суперпозиционного приближения. Подход же Эдвардса заключается в применении ССП+суперпозиционное приближение [3].

Принимая во внимание вышесказанное, можно заключить, что уравнение ББГИ (первый член последовательности) является эквивалентом вероятностного подхода Эдвардса, в то время как первый член последовательности Кирквуда эквивалентен как вариационному принципу Рейсса, так и подходу Эдвардса. Подобная же ситуация возникает в теории неидеальных газов и жидкостей, когда суперпозиционное приближение Кирквуда вводится во второй член соответствующих интегро-дифференциальных уравнений.

Приложение

Доказательство эквивалентности первых членов систем ББГИ и Кирквуда в физике полимеров. В уравнение (1) вводятся функции распределения, в которых параметр взаимодействия ξ связан с n -м мономерным звеном. Сравнив уравнения (1) и (6), легко видеть, что

$$kT \nabla_n \frac{\partial p(\mathbf{r}_n; \xi)}{\partial \xi} = kT \frac{\partial}{\partial \xi} \nabla_n p(\mathbf{r}_n; \xi) \quad (\text{A})$$

Обе части уравнения (A) равны

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{kT} \int \nabla_n R(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) p_2(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_{n-1} \sum_{i=1}^{n-2} \iint U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) p_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_n - \\ & - \frac{\xi}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} \int \nabla_n U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) p_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_i \sum_{i=0}^{n-2} \iint U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) p_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_n - \\ & - \sum_{i=0}^{n-2} \int \nabla_n U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) p_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_i + \frac{1}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} \int d\mathbf{r}_i U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) \times \\ & \times \int \nabla_n R(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) p_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_{n-1} + \frac{\xi}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} \int d\mathbf{r}_i U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) \times \\ & \times \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-2} \int \nabla_n U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_n) p_3(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_j + \frac{\xi}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} \int U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) \nabla_n U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n) p_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n; \xi) d\mathbf{r}_i, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} p_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_n; \xi) = & \frac{1}{z} \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{kT} \sum_{\substack{0 \leq i < j \leq n \\ j \neq i+1}} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) - \frac{\xi}{kT} \sum_{i=0}^{n-2} U(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_i) \right\} \frac{d\mathbf{r}_0, \dots, d\mathbf{r}_n}{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j d\mathbf{r}_n} \end{aligned}$$

Эквивалентность первых членов уравнений ББГИ и Кирквуда вытекает из предположения о коммутативности производных в выражении (A).

Завод им. Клемента Готтвальда
Чехословакия

Поступила в редакцию
25 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Хилл, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1960.
2. S. A. Rice, P. Gray, The Statistical Mechanics of Simple Liquids, New York — London — Sydney, 1965.
3. H. Reiss, J. Chem. Phys., 47, 186, 1977.
4. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 85, 613, 1965.
5. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 54, 2484, 1971.
6. K. F. Freed, H. P. Gillis, Chem. Phys. Letters, 8, 384, 1971.
7. K. F. Freed, J. Chem. Phys., 55, 3910, 1971.
8. S. G. Whittington, L. G. Dunfield, J. Phys. A: Math., Nucl. Gen., 6, 484, 1974.
9. P. G. de Gennes, Rep. Prog. Phys., 32, 187, 1969.
10. J. Naghizadeh, J. Chem. Phys., 48, 1961, 1967.
11. H. P. Gillis, K. F. Freed, J. Phys. A: Math., Nucl. Gen., 7, L116, 1974.
12. H. P. Gillis, K. F. Freed, J. Chem. Phys., 63, 852, 1975.