

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1979

УДК 541.64:539

### СВЯЗЬ МЕЖДУ СИСТЕМАМИ БОГОЛЮБОВА — БОРНА — ГРИНА — ИВОНА И КИРКВУДА В ПРИБЛИЖЕНИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

*Кысленка А.*

С помощью дискретной формы метода случайных гауссовых полей получена система самосогласованных потенциалов, первый член которой оказался известным полем Эдвардса, а второй — полем Рейнса. Эти потенциалы являются частью проблемы самосогласованного поля, определенной первыми двумя членами систем Кирквуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона для конфигурационной статистической суммы полимера, и замыкающими приближениями Маркова соответствующих функций распределения. Если самосогласованные поля Рейнса и Эдвардса дают главный вклад в унарную и парную функции распределения, то поле Эдвардса определяет замыкающее приближение Маркова для первого члена, а самосогласованное поле Рейнса — для второго высшего члена вышеупомянутых иерархий. Унарная и парная функции распределения получены методом наискорейшего спуска Лапласа. В предположении, что самосогласованные поля Рейнса и Эдвардса дают верхнюю границу свободной энергии Гельмгольца, оба поля определяют замыкающее приближение Маркова только для первых членов обеих иерархий.

Интегро-дифференциальные уравнения Кирквуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона хорошо известные в теории жидкостей и неидеальных газов, недавно были использованы также в теории исключенного объема полимеров [1, 2]. Наги-заде [1] моделировал полимерную цепь жидкостью, вводя в близкодействующую часть потенциальной энергии потенциал химической связи. Оценивая первый член иерархии Кирквуда для кольцевой полимерной цепи, он получил самосогласованное поле с отталкивающими короткодействующими силами, соответствующее самосогласованному полю Рейнса [3]. Для более общей модели в работе [4] самосогласованное поле Рейнса получено в явном виде в качестве марковского приближения первого члена иерархии Кирквуда. Было показано также, что вероятностный подход Эдвардса для расчета этого члена дает эквивалентные результаты. Таким образом, так же как и в теории жидкостей, марковское приближение в первом члене иерархии Кирквуда в случае полимеров эквивалентно вариационному принципу самосогласованного поля Рейнса.

Уиттингтон и Данфилд [2], введя сначала суперпозиционное приближение, а затем марковское в первый член иерархии Боголюбова — Борна — Грина — Ивона, показали, что в случае полимеров этот член эквивалентен самосогласованному полю Рейнса и Эдвардса [3, 5]. Но полимерную цепь, как уже неоднократно отмечалось (см., например, [6]), нельзя считать пространственно однородной системой, и потому одновременное использование этих приближений некорректно [6, 7] (за исключением, быть может, кольцевой модели). Поэтому мы снова рассмотрели иерархию Боголюбова — Борна — Грина — Ивона в работе [8]. Здесь было введено только одно замыкающее приближение Маркова в первом члене этой системы,

а самосогласованное поле, полученное в этом приближении, оказалось полем Эдвардса. Таким образом, в отличие от первого члена системы Кирквуда первый член системы Боголюбова – Борна – Грина – Ивона эквивалентен, по-видимому, только подходу Эдвардса.

С другой стороны, Фрид [7], желая обосновать метод интегрирования по траекториям Эдвардса [5], сделал вывод, что замыкающее марковское приближение (самосогласованное поле), использованное при оценке первого члена континуально-интегрального аналога системы интегро-дифференциальных уравнений, дает только самосогласованное поле Эдвардса. Следующий высший член этой иерархии был бы, по мнению Фрида, эквивалентен вариационному подходу Рейсса [3, 7].

Системы Боголюбова – Борна – Грина – Ивона и Кирквуда являются дискретными аналогами иерархии, полученной в работе [7], и потому вывод Фрида относится и к функциям распределения, которые являются решением первого члена иерархии Кирквуда и Боголюбова – Борна – Грина – Ивона в приближении самосогласованного поля. Другими словами, первые члены обеих систем по Фриду должны быть в приближении самосогласованного поля эквивалентны только самосогласованному полю Эдвардса, но не Рейсса.

Фрид пользовался при расчете обоих самосогласованных полей континуальным обобщением метода случайных гауссовских полей, первоначально развитым в работе Орнштейна и Юленбека [9] для описания броуновского движения. Чтобы объяснить противоречие результатов, полученных в работах [7, 8], воспользуемся методом гауссовских случайных полей, несколько отличным от метода, использованного в работе [10], где рассматривалась жидкость частиц с короткодействующими силами отталкивания и слабыми дальнодействующими силами притяжения.

### Иерархия самосогласованного поля в приближении случайного гауссовского поля

Первый член системы Кирквуда для полимера получен в работе [1]

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(\mathbf{r}_N, N, \xi)}{\partial \xi} = & \beta p(\mathbf{r}_N, N, \xi) \sum_{i=0}^{N-2} \int \int U(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_i) \times \\ & \times p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_N, N; \xi) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_N - \\ & - \beta \sum_{i=0}^{N-2} \int U(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_i) p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_N, N; \xi) d\mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (1)$$

а первый член системы Боголюбова – Борна – Грина – Ивона был выведен для полимера в работе [2]

$$\begin{aligned} \nabla_N p(\mathbf{r}_N, N) = & -\beta \int p_2(\mathbf{r}_{N-1}, N-1; \mathbf{r}_N, N) \times \\ & \times \nabla_N R(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{N-1}) d\mathbf{r}_{N-1} - \beta \sum_{i=0}^{N-2} \int p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_N, N) \nabla_N U(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\xi$  – параметр включения взаимодействия, связанный только с  $N$ -м звеном полимера;  $\beta = (kT)^{-1}$ ;  $p$  и  $p_2$  – соответственно унарная и парная функции распределения полимерной цепи с энергией

$$E(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

где  $R(\mathbf{r})$  — энергия связи и  $U(\mathbf{r})$  — короткодействующая энергия отталкивания, ответственная за эффект исключенного объема. Один конец полимерной цепи закреплен в начале координат, т. е.  $\mathbf{r}_0=0$ . Поэтому статсумма полимера имеет вид

$$Z_N = \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (3)$$

а функции распределения

$$\left. \begin{aligned} p(\mathbf{r}_i, i) &= Z_N^{-1} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{d\mathbf{r}_i} \\ p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_j, j) &= Z_N^{-1} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

и т. д.

Определим функции Грина нашей системы

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}_N, N) &= Z_N^{-1} G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_N; 0, N) \text{ и } p_2(\mathbf{r}_i, i; \mathbf{r}_j, j) = \\ &= Z_N^{-1} G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; 0, i, j) \end{aligned}$$

и т. д.

Для решения уравнений (1) и (2) необходимо предположить функциональное соотношение между функциями распределения высшего и низшего порядков, что оборвет зацепляющуюся систему уравнений. Соотношения такого рода называются замыкающими аппроксимациями. В теории жидкостей и неидеальных газов известны два подобных приближения: суперпозиционное и марковское [2].

В марковском приближении для  $G_s(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; 0, i, N)$  можно записать

$$G_s(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; 0, i, N[\Phi]) = G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i, 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]), \quad (5)$$

где символ  $[\Phi]$  означает введение самосогласованного поля в функцию Грина. Выражение (5) легко проверить с помощью определения

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) = \int e^{-\beta \sum_{l=i+1}^j R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - \beta \sum_{l=i+1}^j \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{j-1}, \quad i < j \quad (6)$$

Выражение (6) имеет смысл замыкающего приближения Маркова, эквивалентного с исходными предположениями Рейсса и Эдвардса. Поэтому можно было бы получить неизвестное поле  $\Phi(\mathbf{r}_i)$  непосредственно подстановкой соотношения (5) в уравнения (1) и (2), предположив, что марковское приближение для функций распределения удовлетворяет уравнениям (1) и (2). Это было показано в работах [4, 8].

Поскольку будет проводиться сравнение с континуальным аналогом метода случайного гауссовского поля [7], будем исходить из следующего варианта этого метода [10].

Пусть  $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , где  $-v(\mathbf{r}) > 0$ , а функцию  $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  будем считать отрицательно определенным (симметрическим) ядром интегрального уравнения для собственных значений  $v_\sigma$

$$\int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) u_\sigma(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = -v_\sigma u_\sigma(\mathbf{r}_i), \quad (7)$$

где  $u_\sigma(r_i)$  — собственные функции ядра  $v(r_i - r_j)$ , и для всех  $\sigma$   $v_\sigma > 0$ . Тогда каждая гауссовская случайная функция, удовлетворяющая условиям

$$\langle \Phi(r) \rangle_\Phi = 0 \quad (8)$$

$$\langle \Phi(r) \Phi(r') \rangle_\Phi = \beta v(r - r'), \quad (9)$$

допускает разложение по собственным функциям ядра  $v(r - r')$

$$\Phi(r) = i \sum_\sigma C_\sigma (\beta v_\sigma)^{1/2} m_\sigma(r), \quad (10)$$

где  $\Phi(r)$  — чисто мнимая функция, а плотность вероятности случайных переменных  $C_\sigma$  определяется выражением

$$\prod_\sigma \left( \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}} e^{-\gamma_\sigma C_\sigma^2} \right) \quad (11)$$

Соотношения (8) и (9) легко проверить с помощью (7), (10) и (11). Теперь легко видеть, что, например

$$Z_N = \langle Z_N([\Phi]) \rangle_\Phi,$$

т. е.

$$\begin{aligned} & \int e^{-\beta \sum_{k=1}^N R(r_k - r_{k-1}) - \frac{\beta}{2} \sum_{k,l} v(r_k - r_l)} dr_1 \dots dr_N = \\ & = \left\langle \int e^{-\beta \sum_{k=1}^N R(r_k - r_{k-1}) - i \sum_{k=1}^N \Phi(r_k)} dr_1 \dots dr_N \right\rangle_\Phi \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, выбор отрицательного симметрического интегрального ядра  $v(r - r')$  и тем самым чисто мнимого гауссовского случайного поля обеспечивают формальный вид уравнения (12). Поэтому можно воспользоваться математическим аппаратом, описывающим жидкость с притягивающим потенциалом типа Ван-дер-Ваальса  $-v(r) \leq 0$ , и для случая короткодействующего отталкивающего потенциала полимерной цепи.

Тождественность нашего метода с дискретным типом континуального обобщения метода гауссовых случайных полей [7] легко проверяется подстановкой спектрального разложения ядра  $v(r - r')$  по собственным функциям  $u_\sigma(r)$  в соответствующие соотношения, приведенные в работе [11]. Таким образом, мы положим

$$v(r - r') = - \sum_\sigma v_\sigma u_\sigma(r) u_\sigma(r') \quad (13)$$

Отсюда ясно, что функции распределения типа статистической суммы  $Z_N([\Phi])$  в правой части уравнения (12) из-за случайного самосогласованного поля имеют марковский характер, например

$$G_s(O, r_i, r_N; 0, i, N[\Phi]) = G(O, r_i; 0, i[\Phi]) G(r_i, r_N; i, N[\Phi]) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} G_t(O, r_i, r_j, r_N; 0, i, j, N[\Phi]) &= G(O, r_i; 0, i[\Phi]) \times \\ &\times G(r_i, r_j; i, j[\Phi]) G(r_i, r_N; j, N[\Phi]) \end{aligned} \quad (15)$$

и т. д.

Вид уравнений (1) и (2) напоминает нам, что замыкающее марковское приближение, являющееся исходным пунктом теории исключенного объема самосогласованного поля Рейсса и Эдвардса в теории полимеров, должно иметь вид (14). Таким образом, необходимо искать приближение функции Грина с помощью случайного гауссовского поля  $\Phi(r_i)$ .

Имеем аналог уравнения (12)

$$G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_N; 0, N) = \langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_N; 0, N[\Phi]) \rangle_{\Phi} \quad (16)$$

Если не требовать закрепления обоих концов цепи в пространстве, как предполагалось в уравнениях (1) и (2), мы должны исходить из выражения

$$Z_N = \int G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_N; 0, N) d\mathbf{r}_N = \langle Z_N([\Phi]) \rangle_{\Phi} \quad (17)$$

Приближение для правой части уравнения (17) можно искать теперь двумя способами [12].

1. Определим доминантную часть гауссовского случайного поля  $\Phi$  (пусть это будет  $\Phi_0$ ) от интеграла  $\langle Z_N([\Phi]) \rangle_{\Phi}$  методом скорейшего спуска. Таким образом, получим верхнюю границу свободной энергии Гельмгольца полимерной цепи [12].

2. Можно улучшить приближение верхней границы свободной энергии, если определить потенциал в уравнении (17) таким образом, чтобы обеспечить стационарность самой свободной энергии, т. е.  $\delta F = 0$  [12].

Далее будет показано, что второй способ определения верхней границы свободной энергии  $F$  совпадает в случае полимеров с вариационным методом самосогласованного поля Рейсса. Ниже приводятся результаты расчетов, приведенных в Приложении.

Оценка интеграла (17) методом скорейшего спуска дает действительное самосогласованное поле, совпадающее с потенциалом Эдвардса

$$\begin{aligned} i\Phi_0(\mathbf{r}_i) = & \beta Z_N^{-1}([\Phi]) \sum_{l=1}^N \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \left\{ G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, l[\Phi]) \times \right. \\ & \times \left. \int G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l = \beta \sum_{l=1}^N \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) p_N(\mathbf{r}_l, l[\Phi]) d\mathbf{r}_l, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$p_N(\mathbf{r}_i, l[\Phi]) = Z_N^{-1}([\Phi]) G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, l[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \quad (19)$$

Аналогичным образом из соотношения

$$\begin{aligned} \int G_s(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; 0, i, N) d\mathbf{r}_N = & \langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \times \\ & \times \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \rangle_{\Phi} \end{aligned} \quad (20)$$

методом скорейшего спуска найдем  $\Phi_i$ , которое представляет собой замыкающее марковское приближение для второго члена иерархии Кирквуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона. Соотношение (20) легко проверяется. Результатом является самосогласованное поле Рейсса

$$\begin{aligned} i\Phi_i(\mathbf{r}_i, i) = & \frac{\beta}{G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi])} \sum_{l < i} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \times \\ & \times G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, l[\Phi]) G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_i; l, i[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ & + \frac{\beta}{\int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{l > i} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \times \\ & \times \left\{ G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i; i, l[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l \end{aligned} \quad (21)$$

Следующий член иерархии самосогласованного поля мы получим как доминантный вклад  $\Phi_2$  к правой части выражения

$$\int G_4(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; 0, i, j, N) d\mathbf{r}_N = \langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \times \\ \times \int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \rangle_{\Phi}, \quad (22)$$

что отвечает марковскому замыканию третьего члена иерархии Киркуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона

$$i\Phi_2(\mathbf{r}_i, i, j | \mathbf{r}_j) = \frac{\beta}{G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi])} \sum_{l < i} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \times \\ \times G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, l[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l; l, i[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ + \frac{\beta}{G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi])} \sum_{i < l < j} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l; i, l[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; l, j[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ + \frac{\beta}{\int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{j < l < N} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \times \\ \times \left\{ G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l; j, l[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l \quad (23)$$

Обозначение  $\Phi_2(\dots | \mathbf{r}_j)$  означает, что точка  $\mathbf{r}_j$  фиксирована в контурной последовательности полимерной цепи. Это требование можно исключить, если записать правую часть уравнения (22) в виде

$$\iint G_4(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; 0, i, j, N) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_N$$

Основной вклад в этот интеграл вносит поле  $\Phi_2$ , независимое от  $\mathbf{r}_j$ , т. е.  $\Phi_2(\mathbf{r}_i, i, j)$ .

Отсюда ясно, какой вид будет иметь общий член иерархии самосогласованного поля  $\Phi_k(\mathbf{r}_i, i, j, \dots, m)$ . Явное описание этого члена не представляет интереса, поскольку даже самосогласованная теория исключенного объема, построенная на основе самого простого члена самосогласованного поля — поля Эдвардса, не имеет до сих пор совершенного математического описания [13].

### Иерархии самосогласованного поля и вариационный принцип

Теперь легко показать, что в зависимости от точности использованного приближения при оценке свободной энергии из выражения

$$\beta F = -\ln \langle Z_N([\Phi]) \rangle_{\Phi} \quad (24)$$

можно получить потенциал самосогласованного поля Эдвардса  $\Phi_0$  или Рейсса  $\Phi_1$ . Оба эти поля определяют верхнюю границу свободной энергии  $F$ , а так как они являются одновременно и приближением статистической суммы  $Z_N = \langle Z_N([\Phi]) \rangle_{\Phi}$ , то определяют и замыкающее приближение уравнений (1) и (2), т. е. самых первых членов систем Киркуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона. По определению

$$\left. \begin{aligned} \beta F &= -\ln \int e^{-S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ \beta F' &= -\ln \int e^{-S'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \right\}, \quad (25)$$

где

$$\left. \begin{aligned} S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \beta \sum_{j=1}^N R(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}) + \frac{\beta}{2} \sum_{j,k} v(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \\ S'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \beta \sum_{j=1}^N R(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}) + i \sum_{j=1}^N \Phi(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \right\},$$

$\mathbf{r}_0 = \theta$

С точностью до членов первой степени по  $S - S'$  имеем [12]

$$\beta F = -\ln \int e^{-S'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N + \frac{\int (S - S') e^{-S'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-S'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (26)$$

где

Правая часть уравнения (26) является, согласно [14], верхней границей величины  $\beta F$ , и, выбирая должным образом функционал  $S([\Phi])$ , мы всегда получим оценку этой верхней границы. Если положить в  $S'([\Phi])$   $\Phi = \Phi_0$ , т. е. самосогласованное поле Эдвардса, определенное методом скорейшего спуска, как основной вклад в интеграл  $Z_N$ , то можно получить такую оценку верхней границы  $\beta F$ , которая не приводит к стационарности свободной энергии Гельмгольца. Действительно, поле  $\Phi_0$  дает по методу скорейшего спуска менее точную оценку верхней границы  $\beta F$ , чем поле  $\Phi_1$  (самосогласованное поле Рейсса), так как в этом случае поле Эдвардса определяет марковское замыкание только для первого члена иерархии Киркуда и Боголюбова — Борна — Грина — Ивона. В то же время поле Рейсса с помощью того же метода дает марковское замыкание второго члена обеих иерархий.

С другой стороны, правая часть уравнения (26) типа

$$\beta F = \int SP' d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N + \int P' \ln P' d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (27)$$

где

$$P = \frac{e^{-S}}{\int e^{-S} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad P' = \frac{e^{-S'}}{\int e^{-S'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N},$$

является исходным пунктом теории самосогласованного поля Рейсса [3], и выбор  $\Phi = \Phi_1$  в соотношении (27) является эквивалентом требования  $\delta F = 0$  [3]. Таким образом, оба поля  $\Phi_0$  и  $\Phi_1$  могут, как показано в работах [1] и [4], определять марковское приближение уравнений (1) и (2) для системы Киркуда.

Положение здесь подобно случаю модели Изинга с взаимодействием конечного порядка, где разложение функционала  $S$  в точке его абсолютного минимума с точностью до членов второго порядка дает менее точную аппроксимацию свободной энергии  $F$ , чем значение  $S$ , обеспечивающее стационарность свободной энергии [12].

Предложенный нами метод является дискретным аналогом проблемы, решенной в работах [7] и [13]. В данном случае ставится такая задача: решить «уравнение диффузии» [15]

$$\left[ \frac{\partial}{\partial j} - \frac{l}{6} \nabla^2 r_j + i\Phi(r_j) \right] G(O, r_j; 0, j[\Phi]) = 0 \quad (28)$$

в предположении, что  $i\Phi(r_j)$  — некоторый член иерархии самосогласованного поля, определенной выше. Для первого члена системы Боголюбова — Борна — Грина — Ивона (2) уравнение типа (28) было выведено в рабо-

те [2]. При этом сделано предположение, что поле  $\Phi = \Phi_0$  определено только марковским (не суперпозиционным) замыканием функции  $G(\mathbf{O}, \mathbf{r}; 0, N)$ . Этот результат согласуется с результатом работы [8].

С другой стороны, в работах [1] и [8] было установлено, что первый член системы Киркуда отвечает уравнению (28) и полю  $\Phi = \Phi_0$  или  $\Phi = \Phi_1$  в зависимости от порядка приближения (или приближения, основанного на оценке  $Z_N = \langle Z_N([\Phi]) \rangle_\Phi$  методом скорейшего спуска, или выбором поля  $\Phi$  таким образом, что  $(\delta F)_\Phi = 0$  [16, 17]).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

При помощи метода скорейшего спуска мы определим поле, которое вносит максимальный вклад в следующие интегралы:

$$1. \int G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_N; 0, N) d\mathbf{r}_N = \langle Z_N([\Phi]) \rangle_\Phi$$

$$2. \int G_3(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; 0, i, N) d\mathbf{r}_N = \left\langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\rangle_\Phi$$

$$3. \int G_4(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; 0, i, j, N) d\mathbf{r}_N =$$

$$= \left\langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\rangle_\Phi$$

или

$$\iint G_4(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; 0, i, j, N) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_N =$$

$$= \left\langle G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \left\{ \int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_j \right\rangle_\Phi$$

$$1. \langle Z_N([\Phi]) \rangle_\Phi = \int Z_N([\Phi]) \left( \prod_\sigma e^{-\frac{1}{2} C_\sigma^2} \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}} \right) = \\ = \int e^{-\frac{1}{2} \sum_\sigma C_\sigma^2 + \ln Z_N([\Phi])} \prod_\sigma \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}} = \int e^{-\frac{S(C)}{2}} \prod_\sigma \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}}$$

Условие экстремума подынтегрального выражения  $\partial \int (C) / \partial C_i = 0$  даст

$$C_i = Z_N^{-1} \sum_{l=1}^N (\beta v_i)^{1/2} \int u_i(\mathbf{r}_i) e^{-\beta \sum_{l=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{l-1}) + \sum_\sigma C_\sigma (\beta v_\sigma)^{1/2} \sum_{l=1}^N u_\sigma(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

Далее, согласно (7), имеем

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = i \sum_\sigma G_\sigma(\beta v_\sigma)^{1/2} u_\sigma(\mathbf{r}_i) = i \beta Z_N^{-1}([\Phi]) \sum_\sigma v_\sigma u_\sigma(\mathbf{r}_i) \times \\ \times \sum_{l=1}^N \int u_\sigma(\mathbf{r}_l) e^{-\beta \sum_{l=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=1}^N \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

Но  $\sum_\sigma v_\sigma u_\sigma(\mathbf{r}_i) u_\sigma(\mathbf{r}_i)$  является спектральным разложением отрицательно определенного оператора  $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)$ , т. е.

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = -i \beta Z_N^{-1}([\Phi]) \sum_{l=1}^N \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) e^{-\beta \sum_{l=1}^N R(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=1}^N \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N,$$

и ввиду марковского свойства самосогласованного поля  $\Phi(\mathbf{r}_l)$  имеем

$$i\Phi_0(\mathbf{r}_i) = \beta Z_N^{-1}([\Phi]) \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^N \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \left\{ G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l$$

Это известное самосогласованное поле Эдвардса [6].

$$\begin{aligned} 2. & \left\langle G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\rangle_\Phi = \\ & -\frac{1}{2} \sum_\sigma C_\sigma^2 + \ln G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \\ & = \int e^{-\frac{1}{2} \sum_\sigma C_\sigma^2 + \ln G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \prod_\sigma \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}} = \int e^{-S(C)} \prod_\sigma \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}}. \end{aligned}$$

Условие экстремума подынтегрального выражения  $\partial S(C)/\partial C_\tau = 0$  дает

$$\begin{aligned} C_\tau = & \frac{(\beta v_\tau)^{1/2}}{G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi])} \sum_{l < i} \int u_\tau(\mathbf{r}_l) e^{-\beta \sum_{l=1}^i R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=1}^i \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} + \\ & + \frac{(\beta v_\tau)^{1/2}}{\int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{i < l < N} \int u_\tau(\mathbf{r}_l) e^{-\beta \sum_{l=i+1}^N R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=i+1}^N \Phi(\mathbf{r}_l)} \times \\ & \times d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned}$$

Согласно (7),  $\Phi(\mathbf{r}_i) = i \sum_\sigma C_\sigma (\beta v_\sigma)^{1/2} u_\sigma(\mathbf{r}_i)$  и благодаря спектральному разложению относительно определенного ядра  $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  по собственным функциям  $u_\sigma(\mathbf{r})$  имеем

$$\begin{aligned} i\Phi_1(\mathbf{r}_i, i) = & \frac{\beta}{G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi])} \sum_{l < i} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_i; l, i[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ & + \frac{\beta}{\int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; i, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{i < l < N} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \left\{ G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_i; i, l[\Phi]) \times \right. \\ & \left. \times \int G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l, \end{aligned}$$

что в точности совпадает с самосогласованным полем Рейсса [6].

$$3. \left\langle G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\rangle_\Phi = \int e^{-S(C)} \prod_\sigma \frac{dC_\sigma}{\sqrt{2\pi}}$$

где

$$S(C) = \frac{1}{2} \sum_\sigma C_\sigma^2 - \ln G(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N$$

Условие экстремума подынтегрального выражения  $\partial S(C)/\partial C_\tau = 0$  дает

$$\begin{aligned} C_\tau = & G^{-1}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \sum_{l < i} (\beta v_\tau)^{1/2} \int u_\tau(\mathbf{r}_l) e^{-\beta \sum_{l=1}^i R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=1}^i \Phi(\mathbf{r}_l)} \times \\ & \times d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} + G^{-1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \sum_{i < l < j} \left[ (\beta v_\tau)^{1/2} \int u_\tau(\mathbf{r}_l) \times \right. \\ & \left. \times e^{-\beta \sum_{l=i+1}^j R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=i+1}^j \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_{j-1} + \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{\int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{j < l < N} (\beta v_\tau)^{1/2} \int u_\tau(\mathbf{r}_l) \times \\ \times e^{-\beta \sum_{l=j+1}^N R(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l-1}) - i \sum_{l=j+1}^N \Phi(\mathbf{r}_l)} d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

Согласно (6) и (7), имеем

$$\begin{aligned} i\Phi_2(\mathbf{r}_i, i, j | \mathbf{r}_j) = & \beta G^{-1}(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i; 0, i[\Phi]) \sum_{l < i} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) G(\mathbf{O}, \mathbf{r}_i, 0, l[\Phi]) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l; l, i[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ & + \beta G^{-1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; i, j[\Phi]) \sum_{i < l < j} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l; i, l[\Phi]) G(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j; l, j[\Phi]) d\mathbf{r}_l + \\ & + \frac{\beta}{\int G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_N; j, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N} \sum_{i < l < N} \int v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l) \times \\ & \times \left\{ G(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i; j, i[\Phi]) \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; l, N[\Phi]) d\mathbf{r}_N \right\} d\mathbf{r}_l \end{aligned}$$

Во всех случаях мы пользовались марковским свойством самосогласованных функций Грина  $G$ . Общая конструкция самосогласованных потенциалов  $\Phi_k$  по приведенным вычислениям очевидна.

Завод им. Клемента Готвальда  
Брюн, ЧССР

Поступила в редакцию  
10 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Naghizadeh, J. Chem. Phys., 48, 1861, 1967.
2. S. G. Whittington, L. G. Dunfield, J. Phys. A: Math., Nucl. Gen., 6, 484, 1973.
3. H. Reiss, J. Chem. Phys., 47, 186, 1967.
4. A. Kyselka, J. Phys. A: Math., Nucl. Gen., 7, 315, 1974.
5. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 85, 613, 1965.
6. K. F. Freed, H. P. Gillis, Chem. Phys. Letters, 8, 384, 1971.
7. K. F. Freed, J. Chem. Phys., 55, 3910, 1971.
8. А. Кыслка, Высокомолек. соед., A19, 2478, 1977.
9. G. E. Uhlenbeck, L. S. Ornstein, Phys. Rev., 36, 823, 1930.
10. J. B. Jolicke, A. J. F. Siegert, D. J. Vezzetti, J. Math. Phys., 10, 1442, 1969.
11. K. F. Freed, Advances Chem. Phys., 22, 1, 1972.
12. B. Mühlischlegel, H. Zittartz, Z. phys., 175, 553, 1963.
13. H. P. Gillis, K. F. Freed, J. Chem. Phys., 63, 852, 1975.
14. Р. Фейнман, А. Хибс, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», 1968.
15. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 54, 2484, 1971.
16. Т. Хилл, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1960.
17. S. A. Rice, P. Gray, The Statistical Mechanics of Simple Liquids, New York – London – Sydney, 1965.

#### RELATION BETWEEN THE BOGOLYUBOV–BORN–GREEN–IVON SYSTEM AND KIRKWOOD SYSTEMS IN THE SELF-CONSISTENT FIELD APPROXIMATION FOR POLYMERS

*Kyselka A.*

**Summary**

A system of self-consistent potentials, the first term of which is the well-known Edwards field, and the second – the Reiss field, is obtained using the discrete form of the method of random Gaussian fields. These potentials are the part of the problem of self-consistent field defined by the first two terms of the Kirkwood and Bogolyubov – Born – Green – Ivon systems for the configuration statistical sum of polymer and the closing Markov approximations of the corresponding distribution functions. If the Reiss and Edwards self-consistent fields give the main contribution into the unary and twin distribution function, then the Edwards field defines the closing Markov approximation for the first term, and the self-consistent Reiss field – for the second higher term of the aforementioned hierarchies. The unary and twin distribution functions are obtained by the gradient method of Laplace. Both the fields define the closing Markov approximation only for the first terms of both the hierarchies supposing the self-consistent Reiss and Edwards fields give the upper boundary of Helmholtz free energy.