ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 4, с. 627–634

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

© 2000 г. Е. Д. Эйдельман

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия
197376 Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 14

Поступила в редакцию 20.05.98 г.
Принята в печать 02.08.99 г.

Получено точное решение для статистической суммы гауссовой макромолекулы в двухфазной системе с плоской границей раздела фаз. Фазы различаются потенциалом взаимодействия среды со звеньями макромолекулы. Полученное решение является обобщением известных решений для свободной гауссовой цепи и гауссовой цепи в полупространстве.

ВВЕДЕНИЕ

Накопление точных решений задачи о конформационных свойствах молекулы полимера в различных внешних условиях в настоящее время весьма актуально как с точки зрения понимания физико-химических свойств макромолекул, так и с точки зрения практических приложений [1]. Конформационные свойства в свою очередь полностью определены [2], если известна статистическая сумма (пропорциональная вероятности) состояний макромолекул с заданными положениями начала и конца цепи.

Цель настоящей работы – вычисление в аналитическом виде точного значения статистической суммы гауссовой макромолекулы с фиксированными концами в двухфазной системе с плоской границей раздела фаз.

Известные к настоящему времени точные решения задачи о конформационных свойствах полимера [1–6] основаны на рассмотрении либо задачи для однородного пространства (возможно, с учетом потенциала взаимодействия [7–9]), либо задач для полупространства со стенкой. Имеются также решения задач, поставленных с учетом особенностей слоя вблизи стенки [10, 11], но в этих задачах существенно то, что за стенку цепь полимера проникать не может. Основным результатом данной работы следует считать получение точного аналитического решения для статистической суммы гауссовой цепочки в двухфазной системе. Известные ранее решения являются предельными случаями такого решения. При этом оказалось, что в общем случае статистическая сумма цепи с фиксированными концами обратно пропорциональна числу сегментов в степени 1.5, а не в степени 0.5, как в идеальной гауссовой цепи. Данный результат соответствует известному решению для цепи вблизи стенки [2–4]. Реально полученные результаты должны иметь место не очень далеко от границы раздела фаз. Согласно изменению статистической суммы в двухфазной системе, изменяются все другие характеристики макромолекулы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть макромолекула из N звеньев (сегментов) находится в двухфазной системе с плоской границей раздела фаз, соответствующей $x = 0$. Ось x перпендикулярна границе раздела. Для получения результатов в аналитическом виде, удобном для анализа, будем также считать, что каждая фаза занимает полупространство целиком. Первой фазе соответствует $x > 0$, а второй $x < 0$.

Формально различие фаз появляется в величине потенциала $\varphi(x)$ локального взаимодействия со средой мономеров, составляющих макромолекулу. Будем считать, что в фазе 1 такое взаимодействие отсутствует, т.е. $\varphi = 0$, а во второй фазе $\varphi/(k_Б T) = \text{const}$. Здесь, как обычно, $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура. Далее величина потенциала измеряется в единицах $k_Б T$, поэтому можно записать

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi = \text{const} & \text{при} \quad x < 0, \\ 0 \quad \text{при} & x > 0 \end{cases} \tag{1}$$

Ставится задача о вычислении статистической суммы идеальной цепи из N звеньев. Концы цепи находятся в точках с координатами x_0 и x. Цепь находится во внешнем поле $\varphi(x)$.

В стандартной гауссовой модели полимерной цепи, как известно [2, 3], характеристикой длины является величина a – длина звена цепи. Удобно координату x измерять в единицах $a/\sqrt{6}$. В таких единицах нормированная статистическая сумма, которая по сути дела есть функция распределения величины $|x - x_0|$ в гауссовой цепи, запишется как

$$G_i = \frac{1}{\sqrt{4\pi N}}\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right] \quad (2)$$

Статистическая сумма $G = G_i$ соответствовала бы тому, что все пространство заполнено только первой фазой.

В общем случае статистическая сумма G должна [2, 3] удовлетворять уравнению, которое в указанных переменных (теперь безразмерных) запишется следующим образом:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = \frac{\partial G}{\partial N} + \varphi(x)G \quad (3)$$

Условие, отражающее тот факт, что макромолекула зародилась ($N = 0$) в точке x_0, имеет вид

$$G = \delta(x - x_0) \quad \text{при} \quad N = 0 \quad (4)$$

Имеются и естественные граничные условия

$$G = 0 \quad \text{при} \quad x \longrightarrow \pm\infty, \quad (5)$$

отражающие тот факт, что цепь имеет конечные размеры.

Записанное выше уравнение (3), как известно [12], совпадает (с точностью до мнимой единицы) с временным уравнением Шредингера для квантовой частицы во внешнем поле $\varphi(x)$. Применим к функции G преобразование Лапласа по переменной N:

$$\psi = \int_0^\infty G\exp(-pN)dN \quad (6)$$

Далее введем очевидную систему расстановки индексов: первый индекс – номер фазы, к которой относится x_0, второй индекс указывает, в какой фазе лежит точка x.

Тогда уравнения для функции, полученные преобразованием Лапласа, имеют вид

$$\frac{\partial^2\psi_{11}}{\partial x^2} = p\psi_{11} - \delta(x - x_0) \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2\psi_{12}}{\partial x^2} = (p + \varphi)\psi_{12} \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2\psi_{21}}{\partial x^2} = p\psi_{21}, \quad \frac{\partial^2\psi_{22}}{\partial x^2} = (p + \varphi)\psi_{22} - \delta(x - x_0) \quad (9)$$

На границе $x = 0$, функции ψ_{11} и ψ_{12} естественным образом переходят друг в друга. Также "сшиваются" функции ψ_{21} и ψ_{22}. Это означает, что

$$\psi_{11} = \psi_{12}, \quad \frac{\partial\psi_{11}}{\partial x} = \frac{\partial\psi_{12}}{\partial x} \quad \text{и} \quad \psi_{21} = \psi_{22}, \quad \frac{\partial\psi_{21}}{\partial x} = \frac{\partial\psi_{22}}{\partial x} \quad (10)$$

Условие ограниченности размеров цепи (5) переходит в условие

$$\begin{aligned} &\psi_{11} \longrightarrow 0, \quad \psi_{21} \longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad x \longrightarrow \infty \\ &\psi_{12} \longrightarrow 0, \quad \psi_{22} \longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad x \longrightarrow -\infty \end{aligned} \quad (11)$$

Поставленная задача может быть решена точно при любом расположении концов полимера.

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ

Поставленная в предыдущем разделе задача имеет следующее аналитическое решение:

$$\psi_{11} = \frac{1}{2\sqrt{p}}[\exp(-|x - x_0|\sqrt{p}) - \exp(-|x + x_0|\sqrt{p})] + \frac{1}{\sqrt{p} + \sqrt{p + \varphi}}\exp(-|x + x_0|\sqrt{p}) \quad (12)$$

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{p} + \sqrt{p + \varphi}}\exp(-|x|\sqrt{p + \varphi})\exp(-|x_0|\sqrt{p}) \quad (13)$$

$$\psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{p + \varphi} + \sqrt{p}}\exp(-|x|\sqrt{p})\exp(-|x_0|\sqrt{p + \varphi}) \quad (14)$$

$$\psi_{22} = \frac{1}{2\sqrt{p + \varphi}}[\exp(-|x - x_0|\sqrt{p + \varphi}) - \exp(-|x + x_0|\sqrt{p + \varphi})] + \frac{1}{\sqrt{p + \varphi} + \sqrt{p}}\exp(-|x + x_0|\sqrt{p + \varphi}) \quad (15)$$

Найденные функции, естественно, удовлетворяют условиям (10) и (11). Функции (12) и (13) и решения (14) и (15) переходят друг в друга, если взаимно поменять местами индексы 1 и 2, а также величины p и $p + \varphi$. Очевидно также, что $\psi_{21}(x_0; x) = \psi_{12}(x; x_0)$.

Обратный переход к статистической сумме G (с соответствующими индексами) сделан в Приложении 1. Методами, описанными в Приложении 2, полученные выражения могут быть преобразованы, и тогда

$$G_{11} = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\left[\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\right] + \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db \frac{1-\exp\left(-\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}\right)}{\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}} \tag{16}$$

$$G_{12} = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{dc}{\sqrt{c}}\exp\left[-c\left(1-\frac{|x||x_0|}{4Nc}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{\varphi N}{1+x^2/(4Nc)}\frac{x^2}{4Nc}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db \times \frac{1-\exp\left[-\dfrac{\varphi N}{(1+x^2/(4Nc))(1+x_0^2/(4Nb)(1+x^2/(4Nc)))}\right]}{\dfrac{\varphi N}{(1+x^2/(4Nc))(1+x_0^2/(4Nb)(1+x^2/(4Nc)))}} \tag{17}$$

Статистическая сумма G_{21} может быть получена из G_{12}, если взаимно поменять координаты x и x_0, т.е. $G_{21}(x; x_0) = G_{12}(x_0; x)$. Наконец,

$$G_{22} = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\left[\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\right] \times \exp(-\varphi N) + \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db \frac{1-\exp\left[-\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}\right]}{\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}} \times \exp\left[-\frac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}\frac{(x+x_0)^2}{4Nb}\right] \tag{18}$$

Формулы (16)–(18) являются окончательным решением поставленной в предыдущем разделе задачи.

АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

1. Очевидно, что при $\varphi = 0$, т.е. для идеальной гауссовой цепи в однофазной системе, все найденные в предыдущем разделе величины переходят в известное распределение Гаусса (см. формулу (2)):

$$G_{11} = G_{12} = G_{21} = G_{22} = G_i \tag{19}$$

2. При сильном отталкивающем потенциале $\varphi \gg 0$, когда область второй фазы недоступна для макромолекул, граничная плоскость представляет собой непроницаемую, отражающую стенку. Решение поставленной задачи в таких условиях хорошо известно (см., например, работы [4, 13], где такая задача решена в терминах теории теплопроводности). Из полученных в предыдущем разделе формул следует, что в таких условиях

$$G_{11} = G_i - G_a, \quad G_{12} = G_{21} = G_{22} = 0, \tag{20}$$

где введено обозначение

$$G_a = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right] = G_i\exp\left[-\frac{4xx_0}{4N}\right] \tag{21}$$

Перейдем к новым результатам. Рассматривая формулы (16)–(18), можно заметить, что все они содержат потенциал лишь в виде параметра $\phi = \varphi N$, отражающего влияние потенциала на все сегменты цепи. Интересно, что параметра, который содержал бы произведение потенциала на какие-либо степени координат, в формулах для статистических сумм цепи в двухфазной системе нет. Параметры, содержащие координаты, имеют однотипное строение

$$\xi_1 = \frac{x}{\sqrt{4N}}, \quad \xi_2 = \frac{x_0}{\sqrt{4N}}, \quad \xi_\pm = \xi_1 \pm \xi_2 \tag{22}$$

и совпадают с параметром, характеризующим однофазную систему. Действительно, статистичес-

кие суммы G_i и G_a в соответствии с формулами (2) и (21) содержат параметры ξ_- и ξ_+ соответственно. Таким образом, $\phi = \varphi N$ является единственным новым параметром, появляющимся при переходе от однофазной к двухфазной системе.

Более того, новый параметр ϕ входит в формулы для статистических сумм лишь в виде величины

$$z = \frac{\phi}{1+\xi^2/t}, \tag{23}$$

где ξ обозначает любой из параметров ξ_1, ξ_2, ξ_+ или ξ_-, а t – переменная интегрирования.

Ограничившись пока этими краткими замечаниями, перейдем к дальнейшему анализу частных случаев.

3. Для достаточно длинной цепи, находящейся не слишком далеко от границы раздела фаз, имеем $z \simeq \phi$. Такое приближение означает, что все величины типа ξ малы, т.е. число звеньев молекулы $N \gg (x + x_0)^2$, но потенциал таков, что $\varphi N \simeq 1$. В этом приближении формула (16) превращается в

$$G_{11} \simeq G_i - G_a + G_a\frac{1-\exp(-\varphi N)}{\varphi N}, \tag{24}$$

формула (18) в

$$G_{22} \simeq (G_i - G_a)\exp(-\varphi N) + G_a\frac{1-\exp(-\varphi N)}{\varphi N}, \tag{25}$$

а формула (17) дает

$$G_{12} \simeq G_{21} \simeq G_i\frac{1-\exp(-\varphi N)}{\varphi N} \tag{26}$$

Очевидно, что потенциал, имеющийся в области второй фазы, влияет и на статистические суммы цепи с концами в области первой фазы. Кроме ожидаемого множителя $\exp(-\varphi N)$, для второй фазы основное изменение статистических сумм в самом грубом приближении определяется множителем

$$\varepsilon = \frac{1}{\phi}(1-e^{-\phi}) \tag{27}$$

Этот множитель носит универсальный характер.

4. Такие же результаты имеют место и для макромолекулы, которая начинается и заканчивается в областях, близких к границе раздела фаз, когда $|x + x_0| \longrightarrow 0$ или $(x + x_0)^2 \ll 4N$. В случае сильного отталкивающего поля, сохраняя лишь наибольшие слагаемые, можно записать

$$G_{11} \simeq G_{22} \simeq G_i - G_a\left(1-\frac{1}{\phi}\right), \quad G_{12} \simeq G_{21} \simeq \frac{G_i}{\phi} \tag{28}$$

5. При выполнении условия $(x + x_0)^2 \gg 4N$, т.е. когда концы цепи (оба!) находятся достаточно далеко от границы раздела фаз, или для коротких цепей

$$G_{11} \simeq G_i, \quad G_{22} \simeq G_i e^{-\phi} \tag{29}$$

Эта оценка, как и оценка для цепей с концами вблизи границы раздела фаз, верна при $\phi \simeq \varphi N \simeq 1$ и $(x - x_0)^2 \simeq 1$. Цепь вдали от границы фаз является гауссовой.

6. В случае сильного притягивающего поля $\varphi = -U$, когда параметр $\phi = -NU$ является наибольшим из всех параметров, характеризующих двухфазную систему, из оценок уравнений (24)–(26) можно вынести, что

$$\begin{gathered} G_{11} \simeq \varepsilon G_a, \quad G_{12} = G_{21} \simeq \varepsilon G_a e^{UN} \\ G_{22} \simeq (G_i - G_a)e^{UN} + \varepsilon G_a, \end{gathered} \tag{30}$$

где универсальная функция ε имеет вид $\varepsilon = \exp(UN)/UN$.

7. Как ясно из изложенного ранее, на величину статистической суммы макромолекулы в двухфазной системе существенное влияние оказывают условия зарождения. Наиболее сильно эффекты, характерные именно для двухфазной системы, будут проявляться вблизи границы раздела фаз.

Рассмотрим поэтому макромолекулу, которая зародилась вблизи границы, т.е. положим $x_0 = 0$. Тогда величины ξ_1, ξ_+ и ξ_- становятся одинаковыми $\xi_1 = \xi_+ = \xi_- = \xi$, а $\xi_2 = 0$. Внеинтегральные члены в формулах (16) и (18) исчезают

$$G_i - G_a = G_0 \operatorname{sh}\left(\frac{|x||x_0|}{2N}\right) \simeq 0 \tag{31}$$

Здесь $G_0 = (4\pi N)^{-1/2}\exp(-x^2/(4N))$ гауссова функция, в которую переходят и G_i, и G_a, так что в рассматриваемом приближении $G_i \simeq G_a \simeq G_0$. Разность $G_i - G_a$ являлась статистической суммой для макромолекулы, помещенной в полупространство, ограниченное твердой отталкивающей стенкой. Конечно, на твердой отталкивающей стенке макромолекула зародиться не может.

Остающиеся в статистической сумме величины характерны именно для двухфазной системы; в однофазной системе они отсутствуют. Из формул (16)–(18) следует, что при $x_0 = 0$

$$G_{11} = G_{21} = G_0E_1, \quad G_{12} = G_{22} = G_0E_2, \tag{32}$$

где влияние двухфазности выражено интегралами

$$E_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db\frac{1-\exp[-\phi/(1+\xi^2/b)]}{\phi/(1+\xi^2/b)} \quad (33)$$

$$E_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db\frac{1-\exp(-\phi/(1+\xi^2/b))}{\phi/(1+\xi^2/b)}\times \times\exp\left(-\frac{\phi}{1+\xi^2/b}\xi^2\right) \quad (34)$$

Первый из них характеризует влияние потенциала в первой фазе (в фазе без потенциала), а второй – влияние потенциала в фазе с потенциалом (во второй фазе).

Очевидно, что эти величины представляют собой интегралы (с гауссовым весом $e^{-b}/\sqrt{\pi b}$) от универсальной функции ε (см. уравнение (27)), зависящей от характеристики системы в виде параметра z (см. формулу (23)). В однофазной системе, т.е. при $z = 0$, величины E_1 и E_2 не влияют на статистическую сумму макромолекулы, $E_1 = E_2 = 1$. Дополнительный экспоненциальный множитель $e^{-z\xi^2}$ в E_2 отражает специфику именно второй фазы. Функция $(1 - e^{-z})/z$ входит одинаковым образом в характеристики обеих фаз и отражает наличие межфазной границы. Если бы фаза с потенциалом была на некотором расстоянии от границы раздела фаз ограничена твердой отталкивающей стенкой, то, видимо, универсальный вид ε – зависимости статистической суммы сохранился бы. Множитель $e^{-z\xi^2}$ в E_2 при этом, наверное бы, изменился. Возможно, и в E_1 появился бы дополнительный множитель, но влияние границы все равно выразилось бы в универсальной функции $\varepsilon = \varepsilon(z) = (1 - e^{-z})/z$.

Вернемся к рассмотрению двухфазной системы, неограниченно простирающейся от границы раздела фаз.

Если цепь полимера достаточно длинная или конец ее находится в областях, не слишком удаленных от границы раздела, т.е. когда имеет место условие $\xi^2 \ll 1$, величина z переходит в параметр ϕ и интегралы (33), (34) можно вычислить. В этом случае

$$E_1 = \varepsilon(\phi) = \frac{1-e^{-\phi}}{\phi}, \quad E_2 = \varepsilon(\phi)\exp(-\phi\xi^2) \quad (35)$$

Именно эти величины уже неоднократно входили в оценки статистических сумм двухфазной системы. При больших потенциалах отталкивания $\varepsilon \simeq 1/\phi$, поэтому $E_1 \simeq 1/\phi$ и $E_2 = \exp(-\phi\xi^2)/\phi$. При большом потенциале притяжения $\varepsilon = \exp(|\phi|)/|\phi|$, а значения интегралов E_1 и E_2 очевидны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В реальных условиях производства и эксперимента полимер часто зарождается, растет и находится в непосредственной близости от границы раздела фаз (сред) [1]. В таких условиях статистическая сумма цепи из N звеньев с фиксированными концами существенно изменяется по сравнению со статистической суммой такой же гауссовой цепи. Изменение задается дополнительным множителем

$$\varepsilon = \frac{1-\exp\left[-\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}\right]}{\dfrac{\varphi N}{1+(x+x_0)^2/(4Nb)}} = \frac{1-e^{-z}}{z} \quad (36)$$

в интеграле вероятности по переменной b. Различие фаз определяется потенциалом φ. Множитель (36) показывает влияние границы между фазами на свойства макромолекулы, находящейся около границы в такой двухфазной системе.

В действительности с хорошей точностью характеристики цепи и свойства клубка можно рассчитывать, полагая $b \simeq 1$. Тогда вычисления можно проводить, умножая характеристики гауссовой цепи на $\varepsilon(z_0)$, где $z_0 = \phi/(1 + \xi^2)$, в области (фазе) с нулевым потенциалом и на $\varepsilon(z_0)\exp(-z_0\xi^2)$ в области с потенциалом φ. Для достаточно длинных цепей или для макромолекул, непосредственно находящихся около границы раздела, множители будут $(1 - e^{-\phi})/\phi$ в области с нулевым потенциалом и $(1 - e^{-\phi})/(\phi)\exp(-\phi\xi^2)$ в области с потенциалом φ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Переход от функции ψ к G, являющейся решением задачи (1), (3)–(5), осуществляется с помощью обратного преобразования Лапласа. По известным изображениям (12)–(15) оригиналы можно

найти с помощью таблицы [14]. Сохраняя смысл индексов, получим

$$G_{11} = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\left[\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\right] + \frac{1}{\varphi}\int_0^N \frac{1-\exp(-\varphi N_1)}{2\sqrt{\pi N_1^3}} \frac{|x+x_0|}{2\sqrt{\pi(N-N_1)^3}} \times \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4(N-N_1)}\right] dN_1 \quad (\text{П.1.1})$$

$$G_{12} = \frac{1}{\varphi}\int_0^N dN_1 \int_0^{N-N_1} dN_2 \frac{|x|\exp(-\varphi N_1)}{2\sqrt{\pi N_1^3}} \exp\left(-\frac{x^2}{4N_1}\right) \times \frac{|x_0|(1-\exp(-\varphi N_2))}{2\sqrt{\pi N_2^3}\,2\sqrt{\pi(N-N_1-N_2)^3}} \times \exp\left[-\frac{x_0^2}{4(N-N_1-N_2)}\right] \quad (\text{П.1.2})$$

Преобразуя второй интеграл в (П.1.2) так, как это указано в Приложении 2, имеем

$$G_{12} = \int_0^N \frac{|x|\exp(-\varphi N_1)}{2\sqrt{\pi N_1^3}} \exp\left(-\frac{x^2}{4N_1}\right) dN_1 \frac{1}{2\sqrt{\pi(N-N_1)}} \times \exp\left[-\frac{x_0^2}{4(N-N_1)}\right] \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}} db \times \frac{1-\exp\left[-\dfrac{\varphi(N-N_1)}{1+x_0^2/(4(N-N_1)b)}\right]}{\dfrac{\varphi(N-N_1)}{1+x_0^2/(4(N-N_1)b)}} \quad (\text{П.1.3})$$

Если же преобразовать первый интеграл в (П.1.3) заменой N_1 на $N - N_1$, то

$$G_{12} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-b}}{\sqrt{b}} db \int_0^N \frac{dN_1}{2\sqrt{\pi N_1}} \times \exp\left(-\frac{x_0^2}{4N_1}\right) \frac{1-\exp\left[-\dfrac{\varphi N_1}{1+x_0^2/(4N_1 b)}\right]}{\dfrac{\varphi N_1}{1+x_0^2/(4N_1 b)}} \times \frac{|x|\exp(-\varphi(N-N_1))}{2\sqrt{\pi(N-N_1)^3}} \exp\left[-\frac{x^2}{4(N-N_1)}\right] \quad (\text{П.1.4})$$

Соответствующие формулы для статистической суммы G_{21} могут быть получены из (П.1.2)–(П.1.4) заменой x на x_0, а x_0 на x. Наконец

$$G_{22} = \frac{1}{2\sqrt{\pi N}}\left[\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4N}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x_0)^2}{4N}\right)\right] \times \exp(-\varphi N) + \frac{1}{\varphi}\int_0^N \frac{1-\exp(-\varphi N_1)}{2\sqrt{\pi N_1^3}} \times \frac{|x+x_0|\exp(-\varphi(N-N_1))}{2\sqrt{\pi(N-N_1)^3}} \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4(N-N_1)}\right] dN_1 \quad (\text{П.1.5})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

При вычислениях неоднократно приходится преобразовывать интегралы, возникающие в результате применения теоремы о свертке [14]. Принципы работы с такими интегралами демонстрируются ниже на примере доказательства того, что

$$\int_0^t \frac{|x|}{2\sqrt{\pi\tau^3}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\tau}\right) \frac{d\tau}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} \exp\left(-\frac{y^2}{4(t-\tau)}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{(x+y)^2}{4t}\right] \quad (\text{П.2.1})$$

Для доказательства преобразуем интеграл (П.2.1) слева, предварительно записав его как

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^t \frac{|x|d\tau}{\tau\sqrt{\tau(t-\tau)}} \exp\left[-\left(\frac{x^2}{4\tau} - \frac{x^2}{4t}\right)\right] \times \exp\left(-\frac{x^2}{4t}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{4(t-\tau)}\right) \quad (\text{П.2.2})$$

Сделаем замену переменной, введя

$$b = \frac{x^2}{4\tau} - \frac{x^2}{4t} \quad (\text{П.2.3})$$

Очевидно, что при $\tau \longrightarrow 0$ величина $b \longrightarrow \infty$, а при $\tau = t$ $b = 0$. Из (П.2.3) легко найти, что в (П.2.2) нужно подставить

$$\tau = \frac{x^2}{4\left(b + \dfrac{x^2}{4t}\right)}, \quad d\tau = -\frac{x^2 db}{4\left(b + \dfrac{x^2}{4t}\right)^2}, \quad t - \tau = \frac{4bt}{4\left(b + \dfrac{x^2}{4t}\right)} \quad (\text{П.2.4})$$

Подставляя выражение (П.2.4) в интеграл (П.2.2), после простых преобразований приведем его к виду

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}\exp\left[-\frac{(x+y)^2}{4t}\right]\frac{1}{\sqrt{\pi}}\times \\ \times\int_0^\infty\frac{db}{\sqrt{b}}\exp\left[-b\left(1-\frac{|x||y|}{4tb}\right)^2\right] \quad (\text{П.2.5})$$

Доказательство будет завершено, если показать, что

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{db}{\sqrt{b}}\exp\left[b\left(1-\frac{\alpha}{b}\right)^2\right] = 1, \quad (\text{П.2.6})$$

где $\alpha = |x||y|/(4t)$. Для этого интеграл в (П.2.6) простой заменой переменной $b = z^2$ приведем к виду

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\left(1+\frac{\alpha}{z^2}\right)\exp\left[-\left(z-\frac{\alpha}{z}\right)^2\right]dz - \\ -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\alpha}{z^2}\exp\left[-\left(z-\frac{\alpha}{z}\right)^2\right]dz \quad (\text{П.2.7})$$

В первом из интегралов (П.2.7) делаем замену $z - \alpha/z = a$, тогда $da = (1 + \alpha/z^2)dz$, а пределы, очевидно, станут следующими: $z = 0$ перейдет в $a \longrightarrow -\infty$, $z \longrightarrow \infty$ в $a \longrightarrow \infty$. Второй же интеграл в (П.2.7) заменой переменной $\alpha/z = \sqrt{b}$ с учетом того, что

$$\left(z-\frac{\alpha}{z}\right)^2 = b\left(1-\frac{\alpha}{b}\right)^2, \quad (\text{П.2.8})$$

сводится к первоначальному интегралу из (П.2.6). Получим

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{db}{\sqrt{b}}\exp\left[-b\left(1-\frac{\alpha}{b}\right)^2\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^\infty e^{-a^2}da - \\ -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{db}{\sqrt{b}}\exp\left[-b\left(1-\frac{\alpha}{b}\right)^2\right] \quad (\text{П.2.9})$$

Отсюда равенство (П.2.6) вытекает со всей очевидностью.

Поразительно, что интеграл, стоящий в равенстве (П.2.6), от параметра α не зависит при всех значениях α.

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{db}{\sqrt{b}}\exp\left[-b\left(1-\frac{\alpha}{b}\right)^2\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{e^{-b}}{\sqrt{b}}db = 1 \quad (\text{П.2.10})$$

Доказательство завершено.

Автор глубоко признателен А.М. Скворцову, сформулировавшему рассмотренную проблему. Благодарю А.А. Горбунова, Л.И. Клушина и А.М. Скворцова за обсуждение. Выражаю также благодарность А.А. Виницкому за помощь в проведении вычислений, изложенных в Приложении 2. Особо хочу поблагодарить Т.М. Бирштейн, прочитавшую рукопись и сделавшую целый ряд очень ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Czleifer I., Carignane M.A.* // Advandces in Chemical Physics. 1996. V. 94. P. 165.
2. *Де Женн П.* Проблема скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1985.
3. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
4. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1947.
5. *Flory P.I.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
6. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
7. *Mansfield M.L.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6576.
8. *Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
9. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137. P. 495.
10. *Eisenringler E., Kremer K., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6296.
11. *Birshtein T.M., Borisov O.V.* // Polymer. 1991. V. 32. P. 921.
12. *Ландау Л.А., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1992.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
14. *Диткин В.А., Прудников А.П.* Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая школа, 1965.

Conformational Properties of Macromolecules in Two-Phase Systems

E. D. Eidel'man

St. Petersburg State Chemico-Pharmaceutical Academy,
ul. Prof. Popova 14, St. Petersburg, 197376 Russia

Abstract—A rigorous analytical solution is obtained for the statistical sum of a Gaussian macromolecule in a two-phase system with flat interface. The phases differ by the potential of interaction between macromolecular units and the environment. The obtained solution represents generalization of the known solutions for a free Gaussian chain and a Gaussian chain in the halfspace.