ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 531.19

17-86-519

КОРНИЛОВ
Евгений Иванович

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Специальность: 01.04.02 - теоретическая и математическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Дубна 1986

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник В.Б.ПРИЕЗЖЕВ

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник Р.З.БАРИЕВ

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник К.М.ХАНИН

Ведущая организация:
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова АН СССР, Москва

Автореферат разослан "____"________________1986 г.

Защита диссертации состоится "____"________________1986 г. в ____ час. на заседании специализированного Совета К047.01.01 Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской области.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета
кандидат физико-математических наук А.Е.ДОРОХОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Графическое представление физических объектов играет важную роль в различных проблемах статистической механики. Так, раствор линейных полимеров можно представлять в различных случаях как систему взаимодействующих или невзаимодействующих, направленных или ненаправленных, замкнутых или разомкнутых линий. Статистическое описание их сталкивается с большими трудностями из-за эффектов исключенного объема даже в отсутствие других взаимодействий. Решеточные графы служат для представления состояний моделей перколяции, решеточных фигур, модели Изинга, модели Поттса и т.д.

В статистической физике полимеров задачи, допускающие графическое представление, возникают наиболее естественным образом. Чаще всего рассматриваются решеточные модели /1/, в которых узлы некой решетки отождествляются с атомами полимера, а её ребра – с химическими связями между атомами. Эти модели допускают ясную геометрическую интерпретацию, достаточно точно отражают конфигурационные свойства полимеров, в рамках их можно учитывать взаимодействие исключенного объема. Методы разложения в ряд по плотности, машинное моделирование, ренормгрупповой подход позволили понять многие стороны термодинамического поведения полимеров, однако число строгих результатов в этой области невелико. Эффективным методом вычисления статистических сумм является метод пфаффиана /2/, с помощью которого была найдена статсумма плотной упаковки простейших полимеров – димеров на планарных решетках. Позднее метод сведения полимерных задач к димерным стал общеупотребительным.

Почти все известные точно решаемые задачи являются двумерными моделями с периодическими граничными условиями в вертикальном и горизонтальном направлениях /3/. Актуальность темы диссертации определяется необходимостью изучения новых точно решаемых моделей и методов их решения в трехмерном случае и задач без трансляционной инвариантности хотя бы в одном направлении.

Цель работы состоит в применении матричной теоремы Кирхгофа о деревьях /4/ к расчету статистических сумм и корреляционных функций решеточных моделей разветвленных, длинных линейных и замкнутых полимеров.

Научная новизна. В диссертации предложен основанный на матричной теореме Кирхгофа общий подход к вычислению статистических сумм и корреляционных функций трех типов решеточных моделей полимеров. Получены статистические суммы модели корневых разветвленных полимеров на различных решетках в разных размерностях. Сделан вывод об отсутствии фазового перехода в таких системах. Впервые вычислены плотности атомов полимера с данной валентностью во всем интервале концентрации корневых полимерных деревьев. Некоторая модификация матрицы смежностей позволяет вычислить статсуммы системы длинных линейных полимеров. Метод оказывается точным в случае $d=2$ и дает правильный род фазового перехода в трехмерном случае. Показана эквивалентность метода пфаффиана и метода матрицы Кирхгофа. На основе последнего развит подход к решению модели замкнутых непересекающихся полимеров. Обнаружено квазикритическое поведение парного коррелятора в этой модели. Впервые проведен численный расчет статистических сумм разветвленных полимеров на конечных решетках. Данные теоретических исследований удовлетворительно согласуются с данными других авторов, полученными путем машинного моделирования. Предсказан новый эффект - кроссовер в термодинамическом поведении длинных линейных полимеров, расположенных на полуплоскости. Критические свойства системы изменяются с расстоянием от границы. Этот результат относится также к теории фазового перехода двумерного кристалла в одноосную несоизмеримую фазу.

Следующие результаты выдвигаются для защиты:

1. Развит подход для вычисления статистических сумм и корреляционных функций для широкого класса моделей полимеров на решетке.

2. Получены точные выражения для статистических сумм модели корневых разветвленных полимеров на различных решетках. Установлено отсутствие фазового перехода в таких системах. Впервые вычислены среднее количество атомов полимера с данной валентностью и среднее количество кластеров в системе при произвольной концентрации полимерных звеньев.

3. Впервые получены статистические суммы разветвленных полимеров на решетках конечного размера. Проведен анализ нулей статсуммы, указывающий на отсутствие фазового перехода.

4. Предложен новый метод вычисления статсумм длинных линейных полимеров. В двумерном случае метод оказывается точным, а в трехмерном является приближенным, позволяющим правильно определить точку фазового перехода и его род.

5. В двумерном случае эта модель впервые решена в отсутствие трансляционной инвариантности. Обнаружен кроссовер-эффект: при малых отклонениях τ от критической температуры плотность полимеров ведет себя как $\tau^{3/2}$ вблизи границы и $\tau^{1/2}$ в глубине системы.

6. Обнаружено квазикритическое поведение конечноточечного коррелятора в модели замкнутых непересекающихся полимеров.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международной конференции "Критические явления в теоретической физике" (Брашов, 1983), на III Всесоюзном совещании "Математические методы для исследования полимеров" (Пущино, 1983), на Совещании "Проблемы теории полимеров в твердой фазе" (Черноголовка, 1985), на VII Менделеевской дискуссии по водным растворам (Ленинград, 1986), на семинарах Лаборатории теоретической физики ОИЯИ (Дубна).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано шесть печатных работ (список прилагается).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, состоящего из 110 названий. Общий объем диссертации - 98 страниц машинописного текста, включая 23 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обсуждаются модели полимеров и различные подходы к их решению, дано краткое изложение материала диссертации и перечислены основные результаты.

Первая глава посвящена изложению матричного формализма, используемого в большей части диссертации.

В § I рассматривается ациклическая модель стрелок (АМС). В каждом из $\mathcal{N}$ узлов произвольной целочисленной решетки находится либо мономер, либо стрелка единичной длины. Разрешены только те конфигурации стрелок, в которых отсутствуют замкнутые пути по стрелкам вдоль их направлений. Вычисляется статистическая сумма

$$Z_{\mathcal{N}}(z,x) = \sum_{N_x+N_z=\mathcal{N}} G(N_z,N_x)\, z^{N_z} x^{N_x}, \qquad \text{(I)}$$

где $G(N_z,N_x)$ - число конфигураций N_x стрелок и N_z мономеров; $z=e^{-\beta\mu_z}$, $x=e^{-\beta\mu_x}$; где $\beta=\frac{1}{kT}$ - обратная температура, μ_x, μ_z - химпотенциалы стрелок, принадлежащих и не принадлежащих решетке.

Затем устанавливается изоморфизм между АМС и моделью остовных деревьев на той же решетке с дополнительным узлом v_0, не принадлежащим решетке, но связанным ребрами со всеми узлами.

Рецепт вычисления (I) дает матричная теорема Кирхгофа о деревьях. Рассматривается матрица M размера $(\mathcal{N}+1)\times(\mathcal{N}+1)$, построенная по следующему правилу (v_i обозначает узел с номером i , q - - координационное число решетки):

$$M_{ij} = \begin{cases} Nz, & \text{если } i=j=0, \\ z+qx, & \text{если } i=j\neq 0, \\ -x, & \text{если } v_i \neq v_j \text{ соединены ребром}, \\ -z, & \text{если } i=0,\ j\neq 0, \text{ либо } j=0,\ i\neq 0, \\ 0, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \qquad (2)$$

Теорема. Все алгебраические дополнения A_{ij} матрицы M равны друг другу и их общее значение есть производящая функция числа остовных деревьев на решетке с v_0.

Доказательство теоремы состоит в сопоставлении каждому члену разложения A_{ij} некоторого графа на решетке. Для получения числа остовов используется принцип включения - исключения.

В § 2 с помощью указанного изоморфизма найдено точное в термодинамическом пределе выражение для ПФ АМС на квадратной решетке.

В § 3 излагается общий формализм вычисления корреляционных функций, который применяется в дальнейших главах.

<u>Во второй главе</u> введена и решена модель корневых разветвленных полимеров (МКРП).

В § I вводится модель корневых разветвленных полимеров. (Корень полимера - это мономер, помеченный каким-либо способом.) Устанавливается изоморфизм между МКРП и АМС, что позволяет свести задачу к известному решению АМС.

В § 2 получены выражения для статсуммы модели на различных решетках. В термодинамическом пределе логарифм статсуммы МКРП на квадратной решетке имеет вид

$$\ln Z_{\text{кв}} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_0^{2\pi} \ln(z+4x-2x\cos\alpha-2x\cos\beta)\,d\alpha\,d\beta, \qquad (3)$$

а на кубической

$$\ln Z_{\text{куб}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_0^{2\pi} \ln(z+6x-2x\cos\alpha-2x\cos\beta-2x\cos\gamma)\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma, \qquad (4)$$

где z и x - химическая активность корня и звена полимера соответственно. Подлогарифмические выражения в (3) и (4) не обращаются в ноль при положительных z и x, поэтому нетривиального фазового перехода в МКРП нет.

В § 3 исследуется асимптотическое поведение системы полимеров

вблизи плотной упаковки. Показано, что это поведение является классическим в том смысле, что модель на решетке Бете с соответствующим координационным числом обладает тем же самым поведением.

В § 4 вычисляются корреляционные функции МКРП на квадратной и кубической решетках, соответствующие среднему числу атомов $\langle n_i \rangle$ валентности i. Результаты вычисления сравниваются с результатами прямого машинного моделирования.

В § 5 представлены результаты численного исследования системы некорневых полимеров на конечных решетках. Вычислены статсуммы модели. Приведен анализ нулей статсумм, который дает отсутствие фазового перехода в таких системах.

<u>В третьей главе</u> рассматриваются дву- и трехмерные модели длинных самоизбегающих полимеров.

В § I рассматривается АМС на ориентированной решетке (то есть на решетке, у которой каждое ребро имеет направление). Веса стрелок, не совпадающих с направлением ребер, принимаются равными нулю, а веса стрелок, не образующих циклы, полагаются равными единице. Далее вводится по аналогии с (2) модифицированная матрица Кирхгофа, алгебраические дополнения которой есть ПФ числа циклов из стрелок на ориентированной решетке, причем каждый цикл взвешен с фактором (-I). Для отождествления циклов с длинными полимерами предлагается процедура перемены знака циклов, которая приводит к точному результату в двумерном случае:

$$\ln Z_2 = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_0^{2\pi} \ln(1-2x\cos\alpha\, e^{i\beta})\,d\alpha\,d\beta$$

и некоторому приближенному выражению в случае $d=3$:

$$\ln Z_3 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_0^{2\pi} \ln\left(1-2x e^{i\gamma}(e^{i\alpha}+e^{-i\alpha}\cos\beta)\right)d\alpha\,d\beta\,d\gamma,$$

где x - активность одного звена полимера.

В § 2 определяется тип особенности во введенных моделях. До критической температуры T_c система находится в основном состоянии как в дву-, так и в трехмерном случае. При малых $\tau=(T-T_c)/T_c$ свободная энергия ведет себя как $\tau^{3/2}$ в случае $d=2$, а в случае $d=3$ как τ^2.

В § 3 вычисляется парная корреляционная функция $K_r =$

$= \langle \rho(0,0)\, \rho(r,0) \rangle$ между узлами (0,0) и (r,0). Получен результат

$$K_r = \rho^2 - \left(\frac{\sin \pi \frac{r}{2} \rho}{\pi \frac{r}{2}} \right)^2, \qquad (5)$$

где $\rho = \langle \rho(0,0) \rangle$ – средняя плотность полимерных звеньев.

<u>В четвертой главе</u> решена K-модель на полуплоскости.

В § I излагается модель и метод вычисления, основанный на прямом перечислении случайных путей. Траектории блуждающих по определенному закону точек отождествляются с длинными полимерами. Проблема перечисления всех расположений непересекающихся путей переформулируется как более простая задача о направленном случайном блуждании единственной частицы.

В § 2 используется техника производящих функций для получения статсуммы модели длинных самоизбегающих полимеров на полуплоскости.

В § 3 вычислен профиль концентрации полимерных звеньев ρ_r в зависимости от расстояния до границы r. Получено выражение

$$\rho_r = \rho - \frac{\sin \pi r \rho}{\pi r}, \qquad (6)$$

где ρ – плотность полимерных звеньев в глубине системы. Анализ этого выражения дает кроссовер-эффект. На малых расстояниях r от границы плотность полимерных звеньев растет с повышением температуры как $\tau^{3/2}$ в отличие от закона $\tau^{1/2}$ в глубине системы. (Через τ обозначена малая величина $(T-T_c)/T_c$). Отмечена связь выражений (5) и (6):

$$\rho_r = \rho - \sqrt{\rho^2 - K_{2r}}\,.$$

<u>В пятой главе</u> показана эквивалентность метода матрицы Кирхгофа и метода пфаффиана и рассмотрена модель замкнутых полимеров с исключенным объемом на квадратной решетке.

В § I показано, что наложение двух димерных покрытий планарной решетки приводит к образованию в результирующем графе системы циклов, которые можно перечислить с помощью модифицированной матрицы Кирхгофа.

В § 2 этот метод применен для вычисления статистической суммы вспомогательной модели, которая отличается от оригинальной тем, что

в каждом узле решетки введен дефект, удваивающий число конфигураций системы полимеров всякий раз, когда цепочка проходит через узел в вертикальном направлении.

В § 3 вычислена плотность введенных дефектов, названная гладкостью, которая ведет себя подобно параметру порядка. Такое поведение гладкости позволяет связать статсуммы вспомогательной и основной модели выше t_c.

В заключении рассмотрены некоторые пути развития моделей, рассмотренных в диссертации.

<u>Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:</u>

I. Kornilov E.I., Priezzhev V.B. – Generalized Bethe approximation in lattice models of long polymers. – Z.Phys.B, 1984, vol.54, N 2, p.351-356. Препринт ОИЯИ, PI7-83-485, Дубна, I983, I6 с.
2. Kornilov E.I., Priezzhev V.B. – Absence of phase transitions in rooted-tree percolation. – Phys.Lett.A, 1984, vol.102, N 1, p.32-33. Препринт ОИЯИ, PI7-83-737, Дубна, I983, 3 с.
3. Корнилов Е.И., Приезжев В.Б. – Численное исследование фазового перехода в древоподобной перколяции. – Краткие сообщения ОИЯИ, №2-84, Дубна, I984, с.I5-I9.
4. Kornilov E.I., Priezzhev V.B. – Pseudo-critical behaviour of smoothness of self-avoiding loops. – J.Phys.A: Math.Gen., 1985, vol. 18, N 5, p. L251-L254. Препринт ОИЯИ, EI7-84-659, Дубна, I984, 6 с.
5. Корнилов Е.И., Приезжев В.Б. – Теорема Кирхгофа в модели корневых разветвленных полимеров. – Препринт ОИЯИ, PI7-86-I68, Дубна, I986, I4 с.
6. Корнилов Е.И., Приезжев В.Б. – Решение модели Кастеляйна на полуплоскости и кроссовер в теории двумерных несоизмеримых кристаллов. – Препринт ОИЯИ, PI7-86-324, Дубна, I986.

Литература

I. Де Жен П. – Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир, I982.
2. Монтролл Э.В. – В сб. Прикладная комбинаторная математика. – М.: Мир, I968.
3. Бэкстер Р. – Точно решаемые модели в статистической механике. – М.: Мир, I985.
4. Харари Ф. – Теория графов. – М.: Мир, I973.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 июля I986 года.