

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



П-757

58/2-78

2/1-78

P17 - 10972

В.Б.Приезжев

ДВУХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРОВ
С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

1977

Приезжев В.Б.

P17 - 10972

Двухмерная модель полимеров с исключенным объемом

Вычисляется статистическая сумма для модели полимеров с исключенным объемом на квадратной решетке. Изучаемая модель представлена как модификация некоторой точно решаемой модели. В полученном представлении обнаруживается малый параметр, который позволяет вычислить значение критической точки с точностью 0,1% относительно результатов высокотемпературных разложений.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Priezzhev V.B.

P17 - 10972

Two-Dimensional Model for Polymers with Excluded Volume

A statistical sum is calculated for the model of polymers with excluded volume on a quadratic lattice. The model under study is represented as the modification of a certain exactly solvable model. In the obtained representation a small parameter is revealed which allows to evaluate the critical point value with the accuracy of 0.1% with reference to the result of high-temperature expansion.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physical, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

Полимер с исключенным объемом - это длинная цепочка атомов, не соприкасающихся между собой из-за действия сил отталкивания. Распространенной моделью полимера является чередующаяся последовательность узлов и ребер целочисленной решетки^{/1,2/}. Система замкнутых полимерных цепочек с произвольным числом звеньев определяется в этой модели двумя условиями: 1/ каждое ребро решетки занято не более чем одним звеном, 2/ каждый узел либо свободен, либо является точкой соединения двух звеньев. В приведенном определении обнаруживается аналогия между моделью замкнутых полимеров и графическим представлением модели Изинга, поэтому естественно ожидать, что при некоторой температуре система полимеров обладает критическим поведением. В работе Темперли^{/3/} было высказано предположение о равенстве критических значений безразмерной температуры θ в модели полимеров с исключенным объемом и в модели Изинга - в двухмерном случае. Вскоре это предположение было опровергнуто Фишером и Сайксом^{/4/}, которые дали верхнюю и нижнюю оценки для возможных значений θ_c . Впоследствии значение критической точки для различных размерностей d несколько раз уточнялось путем прямого подсчета числа решеточных конфигураций^{/5-10/} и в настоящее время известно для $d=2$ с точностью до четвертого десятичного знака.

В данной работе предложен аналитический подход к вычислению статсуммы системы замкнутых полимерных цепочек на квадратной решетке. В этом подходе используется метод пфаффана, применявшийся ранее

для решения задачи о димерах^{/11.12/} и модели Изинга^{/13.14/}. Полученная в работе статсумма дает особенности термодинамических величин в критической точке, значение которой с точностью порядка 0,1% согласуется с результатами численных расчетов.

План изложения следующий. Сначала исходная задача путем введения дефектов модифицируется так, чтобы она допускала точное решение методом пфаффиана /п. 1/. В п.2 оценивается число введенных дефектов и в п. 3 учитывается их вклад в статсумму в простейшем приближении, обеспечивающем указанную выше точность.

1. ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

Пусть имеется квадратная решетка, содержащая N узлов по горизонтали и M по вертикали. Рассмотрим совокупность замкнутых полимерных цепочек, расположенных на решетке и имеющих общее число горизонтальных звеньев N_x и вертикальных N_y . Число всех расположений цепочек обозначим через $G(N_x, N_y)$. Задача состоит в определении статистической суммы или производящей функции:

$$Z(x, y) = \sum_{N_x, N_y} G(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y} \quad /1/$$

Вместо исходной задачи рассмотрим сначала ее модификацию. Располагая цепочку на решетке, будем считать, что каждая пара последовательных вертикальных звеньев размещается на решетке двумя способами. Можно считать, например, что через каждый узел решетки перекинут "мостик" в вертикальном направлении и что точка соединения двух вертикальных звеньев лежит один раз на "мостике", а другой - под ним. Такой способ расположения полимеров на решетке назовем вспомогательной моделью. Число всех расположений совокупности цепочек с N_x горизонтальными и N_y вертикальными звеньями во вспомогательной модели обозначим через $G^*(N_x, N_y)$. Вычислим производящую функцию

$$Z^*(x, y) = \sum_{N_x, N_y} G^*(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y} \quad /2/$$

Метод пфаффиана^{/15/}, которым мы воспользуемся для решения этой задачи, заключается в сведении ее к некоторой эквивалентной задаче о димерах. Димером называется помеченное ребро графа вместе с прилегающими вершинами. Каждая вершина графа должна принадлежать не более чем одному димеру. Для наших целей потребуется граф, изображенный на рис. 1а. На рис. 2 приведены все возможные расположения максимального числа димеров на этом графе /димер отмечается жирной линией/. Каждому расположению соответствует возможная ситуация в узле квадратной решетки при размещении на ней полимерной цепочки, т.е. либо свободный узел, либо узел, являющийся точкой соединения двух звеньев. Отметим, что соединению двух вертикальных звеньев в узле ставятся в соответствие два димерных покрытия, как и требуется во вспомогательной модели.

Пусть теперь каждая из MN ячеек декорированной решетки представляет собой граф, изображенный на рис. 1а, который соединен со смежными ячейками так,

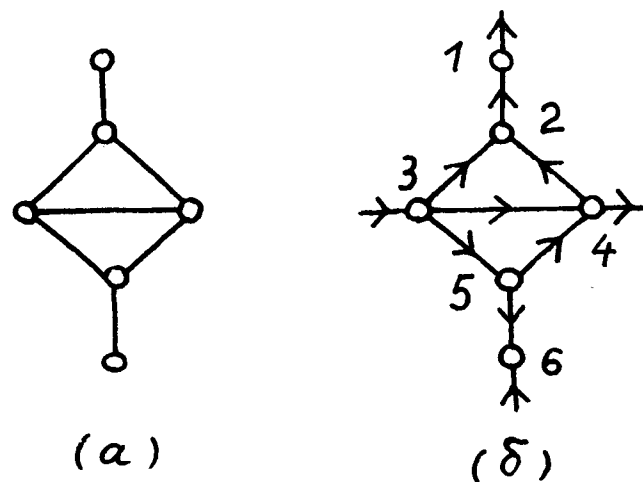


Рис. 1 а, б.

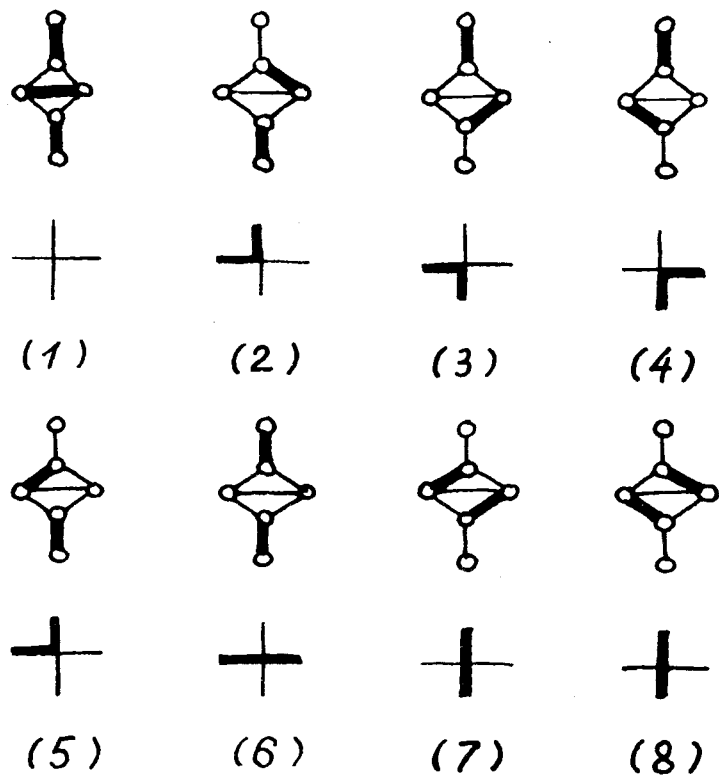


Рис. 2

как показано на рис. 1б. В силу установленного соответствия задача о перечислении возможных расположений полимерных цепочек на квадратной решетке с "мостиками" эквивалентна задаче о перечислении покрытий димерами всех узлов построенной декорированной решетки. Другими словами, $G^*(N_x, N_y)$ в формуле /2/ есть число всех димерных конфигураций с N_x димерами, связывающими соединение ячейки в горизонтальном направлении и с N_y - в вертикальном. Припишем горизонтальным связям между ячейками вес x , вертикальным - вес y . Остальным ребрам декорированной решетки припишем единичный вес.

Прежде чем вводить пфаффиан, мы должны убедиться в том, что построенная решетка удовлетворяет условию теоремы Кастелляйна¹⁶, т.е. что можно снабдить каждое ребро стрелкой так, чтобы каждый элементарный многоугольник при его полном обходе содержал нечетное число стрелок, направленных в сторону обхода. Непосредственной проверкой легко убедиться в том, что расположение стрелок на рис. 1б удовлетворяет этому условию. Пронумеруем теперь все точки декорированной решетки числами p ($p=1, 2, \dots, 6MN$). Введем антисимметричную матрицу A порядка $6MN$ с элементами, соответствующими возможным димерным связям. Элемент этой матрицы $a(p, p')$ равен весу ребра, общего точкам p и p' , если точки p и p' смежны, и равен нулю, если точки p и p' не смежны. Элемент $a(p, p')$ положителен, если стрелка на ребре направлена от p к p' , и отрицателен, если стрелка направлена от p' к p . При таких условиях производящая функция /2/ равна пфаффиану матрицы A ¹⁵:

$$Z^*(x, y) = \text{Pf} \{A\} = |A|^{1/2}. \quad /3/$$

Алгоритм вычисления пфаффиана, изложенный в обзоре¹⁵, приводит к формуле

$$\frac{2}{MN} \ln \text{Pf} \{A\} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \det \lambda(a, \beta) da d\beta \quad /4/$$

Для декорированной решетки на рис. 1б матрица $\lambda(a, \beta)$ имеет вид:

$$\lambda(a, \beta) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & ye^{i\beta} \\ 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & (1-xe^{-i\alpha}) & 1 & 0 \\ 0 & 1 & (-1+xe^{i\alpha}) & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \\ -ye^{-i\beta} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad /5/$$

Пользуясь соотношением /3/ и /4/, получим решение вспомогательной задачи:

$$Z^*(x,y) = \exp \left\{ \frac{MN}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln(1+x^2+4y^2+2x \cos \alpha + 4y \cos \beta (1+x \cos \alpha)) d\alpha d\beta \right\}, \quad /6/$$

верное в пределе $MN \rightarrow \infty$. Для нахождения критических значений x_c и y_c , согласно общему рецепту исследования статсумм вида /6/ /7/, нужно положить $\cos \alpha = \cos \beta = -1$. При этом аргумент логарифма под знаком интеграла обращается в ноль, если выполняется равенство

$$1+x^2+4y^2-2x-4y+4xy=0. \quad /7/$$

Из последнего равенства следует, что x_c и y_c удовлетворяют условию

$$y_c = \frac{1}{2}(1-x_c). \quad /8/$$

Остается еще некоторая свобода в определении x_c и y_c . Воспользуемся ею для приведения решения /6/ к симметричному виду. Именно, потребуем, чтобы средние значения числа вертикальных и горизонтальных звеньев

$$\langle N_x \rangle = \frac{x}{\partial x} \ln Z^*(x,y), \quad /9/$$

$$\langle N_y \rangle = \frac{y}{\partial y} \ln Z^*(x,y)$$

были равны между собой. Непосредственно из вида статсуммы /6/ находим, что это требование выполняется при условии $x=2y$. Последнее условие вместе с условием /8/ дает критические значения параметров вспомогательной задачи в симметричном случае: $x_c=1/2$, $y_c=1/4$. Вводя новую переменную t , можно записать $x_c=t/\sqrt{2}$, $y_c=t/\sqrt{2}/4$.

2. ПЛОТНОСТЬ ДЕФЕКТОВ

Причиной дефекта укладки полимерной цепочки на решетке во вспомогательной модели является "мостик", переброшенный через каждый узел в вертикальном направлении. Вычислим плотность узлов, в которых цепочка размещается в дефектной ситуации, т.е. узлов, являющихся точкой соединения двух вертикальных звеньев. В терминах эквивалентной задачи о димерах для этой цели необходимо найти относительное число всех димерных покрытий декорированной решетки, в которых данная ячейка покрывается димерами так, как это показано на рис. 2 /7/, /8/. В ячейке с достоверностью имеется одна из двух указанных ситуаций, если ребра 12 и 56 не покрыты димерами. Обозначим через $g^*(N_x, N_y)$ число димерных покрытий, в которых данная ячейка /имеющая для определенности координаты (0,0) / не содержит димеров на ребрах 12 и 56. Переменные N_x и N_y , как и ранее, обозначают числа горизонтальных и вертикальных связей между ячейками, занятых димерами. Искомая плотность дефектов $n_D(x,y)$ определяется отношением:

$$n_D(x,y) = \frac{\sum_{N_x, N_y} g^*(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y}}{\sum_{N_x, N_y} G^*(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y}}. \quad /10/$$

Для того чтобы исключить попадание димеров на ребра 12 и 56 ячейки (0,0), припишем им нулевой вес. Элементы $a(p,p')$ матрицы A , соответствующие этим ребрам, должны быть изменены на ноль. Представим это изменение с помощью матрицы δ так, что новая матрица равна $A+\delta$. Выражение /10/ с учетом формул /2/ и /3/ принимает вид

$$n_D = \text{Pf}\{A+\delta\} / \text{Pf}\{A\} = \text{Pf}\{I+A^{-1}\delta\} = |I+A^{-1}\delta|^{1/2}. \quad /11/$$

Пусть $\lambda^{-1}(a,\beta)$ - матрица, обратная матрице $\lambda(a,\beta)$ /5/, и $A^{-1}(r,r')$ jk - элемент матрицы, обратной A ,

в котором индексы \vec{r}, \vec{r}' обозначают координаты ячейки декорированной решетки, а j, k - номера узлов в этих ячейках. Пользуясь инвариантностью решетки относительно трансляций, можно определить элементы матрицы A^{-1} /16/:

$$A^{-1}(\vec{r}, \vec{r}')_{jk} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp[\alpha(r_1 - r'_1)i + \beta(r_2 - r'_2)j] \times \\ \times \lambda^{-1}(a, \beta)_{jk} d\alpha d\beta. \quad /12/$$

Вычисление детерминанта в формуле /11/ несложно потому, что все элементы матрицы λ^{-1} , кроме четырех, равны нулю. Обозначим через Y матрицу, полученную из δ путем вычеркивания строк и столбцов, содержащих только нулевые элементы, а через Q - 4×4 - матрицу, полученную вычеркиванием тех же строк и столбцов из A^{-1} . Тогда формула /11/ приводится к виду

$$n_D = |I + QY|^{1/2} = |Y^{-1} + Q|^{1/2} |Y|^{1/2}. \quad /13/$$

Находя элементы матрицы $\lambda^{-1}(a, \beta)$ и пользуясь соотношением /12/, получим следующие выражения для элементов матрицы Q :

$$Q_{ii} = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4;$$

$$Q_{12} = Q_{34} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\alpha d\beta \frac{1+x^2+2x\cos\alpha+2y(1+x\cos\alpha)\cos\beta}{1+x^2+4y^2+2x\cos\alpha+4y(1+x\cos\alpha)\cos\beta};$$

$$Q_{13} = Q_{24} = 0;$$

$$Q_{14} = \frac{-1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha d\beta \frac{1+x\cos\alpha+2y\cos\beta}{1+x^2+4y^2+2x\cos\alpha+4y(1+x\cos\alpha)\cos\beta};$$

$$Q_{23} = \frac{-y}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\alpha d\beta \frac{(1+x^2+2x\cos\alpha)\cos\beta+2y(1+x\cos\alpha)}{1+x^2+4y^2+2x\cos\alpha+4y(1+x\cos\alpha)\cos\beta};$$

$$Q_{ij} = Q_{ji}, \quad i > j, \quad i, j = 1, 2, 3, 4. \quad /14/$$

В критической точке $x = 1/2$, $y = 1/4$ вычисления интегралов /14/ дают:

$$Q_{12} = \frac{1}{2} + \frac{a}{3}, \quad Q_{14} = -\frac{8}{3}a, \quad Q_{23} = \frac{1}{2} - \frac{a}{2},$$

$$a = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \operatorname{arctg} \sqrt{3}. \quad /15/$$

Учитывая явный вид матрицы Y

$$Y = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad /16/$$

и подставляя значения /15/ в формулу /13/, получим $n_D^c = 0.042307 \dots$

Для дальнейшего нам потребуется еще среднее значение плотности узлов, занятых цепочкой во вспомогательной модели

$$n(x, y) = (MN)^{-1} (\langle N_x \rangle + \langle N_y \rangle). \quad /17/$$

Для статсуммы /6/ по определению /9/ получим

$$n(x, y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\alpha d\beta \frac{x^2 + 4y^2 + x\cos\alpha + 2y\cos\beta + 4xy\cos\alpha\cos\beta}{1+x^2+4y^2+2x\cos\alpha+4y(1+x\cos\alpha)\cos\beta},$$

так что в критической точке

$$n^c = 1 - 4 \cdot 3^{-1/2} \pi^{-1} \operatorname{Arctg} \sqrt{3} = 0.23020 \dots$$

3. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ

Приступая к решению исходной задачи, заметим, что расчеты предыдущего пункта указывают на наличие в ней малого параметра. Таким параметром является плотность дефектов n_D^c . Малость n_D^c позволяет в качестве первого шага пренебречь корреляцией между дефектами и рассматривать их как независимые случайные величины. Так, будем считать, что каждый узел квадратной решетки, занятый полимерной цепочкой, с вероятностью $a(x, y)$ является точкой соединения двух вертикальных звеньев. На решетке с "мостиками" такая точка соответствует дефекту. Среднее число дефектов в конфигурации с N_x горизонтальными и N_y вертикальными звеньями равно $(N_x + N_y)a(x, y)$. Наличие каждого дефекта удваивает число возможных конфигураций, поэтому для больших N_x, N_y имеем приближенное равенство

$$G(N_x, N_y) \approx G^*(N_x, N_y) 2^{-(N_x + N_y)a(x, y)} \quad /19/$$

Статсумма /1/ теперь может быть представлена в виде

$$Z(x, y) = \sum_{N_x, N_y} G^*(N_x, N_y) \left(\frac{x}{2a}\right)^{N_x} \left(\frac{y}{2a}\right)^{N_y} = Z^*(\tilde{x}, \tilde{y}), \quad /20/$$

где $\tilde{x} = x/2^{a(x, y)}, \tilde{y} = y/2^{a(x, y)}$.

Для определения вероятности $a(x, y)$ найдем $g(N_x, N_y)$ — число конфигураций цепочки на квадратной решетке, имеющих N_x горизонтальных, N_y вертикальных звеньев и удовлетворяющих условию, чтобы узел в начале координат являлся точкой соединения двух вертикальных звеньев. На решетке с "мостиками" каждый из $N_x + N_y - 1$ узлов такой конфигурации с вероятностью a содержит дефект, а узел в начале координат является дефектным с достоверностью. На этом основании, подобно равенству /19/, имеем:

$$g(N_x, N_y) = \frac{1}{2} \frac{g^*(N_x, N_y)}{2^{(N_x + N_y - 1)a(x, y)}} = \frac{2^{a(x, y)} g^*(N_x, N_y)}{2^{(N_x + N_y)a(x, y)}} \quad /21/$$

Введем в рассмотрение функцию $\rho_D(x, y)$ — плотность узлов квадратной решетки, являющихся точкой соединения двух вертикальных звеньев:

$$\rho_D(x, y) = \sum_{N_x, N_y} g(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y} / Z(x, y). \quad /22/$$

Подставляя сюда выражение /21/, с учетом определения /10/ и соотношения /20/ получаем

$$\rho_D(x, y) = 2^{a(x, y) - 1} n_D(\tilde{x}, \tilde{y}). \quad /23/$$

Определим еще плотность узлов квадратной решетки, занятых цепочкой

$$\rho(x, y) = Z(x, y)^{-1} (MN)^{-1} \sum_{N_x, N_y} (N_x + N_y) G(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y} = Z^*(\tilde{x}, \tilde{y})^{-1} (MN)^{-1} \sum_{N_x, N_y} (N_x + N_y) \frac{G^*(N_x, N_y) x^{N_x} y^{N_y}}{2^{(N_x + N_y)a(x, y)}} = n(\tilde{x}, \tilde{y}). \quad /24/$$

Для искомой вероятности $a(x, y)$ получаем уравнение

$$a(x, y) = \frac{\rho_D(x, y)}{\rho(x, y)} = 2^{a(x, y) - 1} \frac{n_D(\tilde{x}, \tilde{y})}{n(\tilde{x}, \tilde{y})}. \quad /25/$$

Заметим теперь, что определяемые формулами /14/, /18/ функции $n_D(x,y)$, $n(x,y)$, а следовательно, и $a(x,y)$ не имеют особенностей во всей области определения за исключением, быть может, критической точки. Поэтому соотношение /20/ дает связь между критическими точками статсуммы Z и Z^* , а именно:

$$\bar{x}_c = x_c / 2^{a_c}, \quad \bar{y}_c = y_c / 2^{a_c}, \quad \bar{t}_c = t_c / 2^{a_c}, \quad /26/$$

где $a_c = a(x_c, y_c)$. Подставим в уравнение /25/ вычисленные критические значения параметров вспомогательной модели. Получим трансцендентное уравнение

$$a_c = 2^{a_c - 1} \cdot \frac{n_D^c}{n_c} = 2^{a_c - 1} \cdot 0,18378 \dots, \quad /27/$$

имеющее решение $a_c = 0,09837 \dots$. Величиной, удобной для сравнения с результатами численных расчетов, является t_c^{-1} . В работе Фишера и Сайкса /4/ дана следующая оценка этой величины: $2,5767 \leq t_c^{-1} \leq 2,712$. Наиболее точным результатом высокотемпературных разложений /10/ является значение $t_c^{-1} = 2,6385 \pm 0,0001$. Формулы /26/ с учетом /27/ приводят к значению

$$t_c^{-1} = 2 \sqrt{2} / 2^{0,09837 \dots} = 2,6419 \dots \quad /28/$$

Изложенная теория может рассматриваться как приближение первого порядка по плотности дефектов n_D . Проблема учета корреляций между дефектами аналогична проблеме вычисления спиновых корреляций в модели Изинга в рамках метода пфаффана /16/. Сложность аналитических выражений для корреляторов быстро растет с возрастанием их порядка. Тем не менее, надежда получить аналитическое выражение для статсуммы с точностью, доступной до сих пор только методу высокотемпературных разложений, делает эту проблему привлекательной.

Приношу глубокую признательность Я.Ковальскому за обсуждение работы на всех ее этапах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wall F.T., Hiller L.A., Jr., Atchinson W.F. *J.Chem. Phys.*, 1955, 23, p.913.
2. Fisher M.E. *J.Chem.Phys.*, 1966, 45, p.1469.
3. Temperley H.N.V. *Phys.Rev.*, 1956, 103, p.1.
4. Fisher M.E., Sykes M.F. *Phys.Rev.*, 1959, 114, p.45.
5. Wall F.T., Erpenbeck J.J. *J.Chem.Phys.*, 1959, 30, p.634.
6. Hiley B.J., Sykes M.F. *J.Chem.Phys.*, 1961, 34, p.1531.
7. Fisher M.E., Gaunt D.S. *Phys.Rev.*, 1964, 133, 1A, p.224.
8. Guttmann A.J., Ninham B.W., Thompson C.J. *Phys. Rev.*, 1968, 172, p.554.
9. Martin J.L., Sykes M.F., Hioe F.T. *J.Chem.Phys.*, 1967, 46, p.3478.
10. Sykes M.F. e. a. *J.Phys.*, 1972, A5, p.653.
11. Kasteleyn P.W. *Physica*, 1961, 27, p.1209.
12. Temperley H.N.V., Fisher M.E. *Phil.Mag.*, 1961, 6, p.1061.
13. Kasteleyn P.W. *Journ.Math.Phys.*, 1963, 4, p.287.
14. Fisher M.E. *Journ.Math.Phys.*, 1963, 4, p.287.
15. Монролл Э.В. В сб.: Прикладная комбинаторная математика. "Мир", М., 1968.
16. Монролл Э.В. В сб.: Устойчивость и фазовые переходы. "Мир", М., 1973.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*, "Наука", М., 1964, с.534.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 сентября 1977 года.

P17 - 10972

В.Б.Приезжев

ДВУХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРОВ
С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

Направлено в ЖЭТФ

