СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17 - 11171

Я.Ковальский, В.Б.Приезжев

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СВОБОДА ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

1978

P17 - 11171

Я.Ковальский, В.Б.Приезжев

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СВОБОДА ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Ковальский Я., Приезжев В.Б. P17 - 11171

Молекулярная свобода прямолинейных полимеров на квадратной решетке

Показано, что молекулярная свобода прямолинейных r-меров при плотной упаковке на квадратной решетке не превосходит величины $(2r)^{1/r}$, если $r \geq 3$ – нечетно, и величины $(r/2)^{1/r} \exp(4G/\pi r)$, если $r \geq 2$ четно (G – постоянная Каталана)

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Kowalskij Ja., Priezzhev V.B. P17 - 11171

Molecular Freedom of Rectilinear Polymers on a Quadratic Lattice

It is shown that the molecular freedom of rectilinear r-mers at a dense packing on a quadratic lattice is not much as $(2r)^{1/r}$, if $r \geq 3$ is odd, and does not exceed $(r/2)^{1/r} \exp(4G/\pi r)$, if $r \geq 2$ is even (G is the Catalan's constant).

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

Задача о плотной упаковке димеров на плоской решётке широко известна благодаря точному её решению, полученному Кастеляйном /1/, Темперли и Фишером /2/. Значительно меньший прогресс был достигнут в задаче о перечислении всех плотных покрытий решётки прямолинейными r -мерами при $r > 2$. В случае $r = 3$ предпринималось несколько попыток оценить число возможных покрытий квадратной решётки с помощью методов, эквивалентных методу Бете /3,4,5/, матричного метода Крамера-Ванье /6,7/, метода Кикучи /8/ и метода разложения в ряд /9/. Для $r > 3$ существует формула, оценивающая число возможных r -мерных покрытий /10/, однако в случае нулевой плотности мономеров (плотной упаковки) эта формула становится неудовлетворительной.

Величиной, характеризующей свойства покрытия решётки r -мерами, является молекулярная свобода r -мера φ_r. Она определяется как корень n – ной степени из числа возможных покрытий решётки n полимерами. Точное решение задачи о димерах приводит к значению $\varphi_2 = \exp(2G/\pi) = 1.7916\ldots$. Наиболее надёжным значением φ_3 является, по-видимому, величина $\varphi_3 = 1.57$, полученная методом рядов /9/. В нашей работе получена оценка сверху для величины φ_r при всех чётных значениях $r\ (r \geqslant 2)$, совпадающая в случае $r = 2$ с точным результатом. Для нечётных $r \geqslant 3$ получена более грубая оценка сверху, имеющая в случае $r = 3$ вид $\varphi_3 \leqslant 6^{1/3}$.

I. Рассмотрим простую квадратную решётку, определенную обычным образом как множество всех точек плоскости с целочисленными координатами. При подсчёте числа покрытий точек решётки прямолинейными r-мерами удобно выделить подмножество точек решётки, вписанных в квадрат со стороной длины $kr-1$, где k – произвольное целое положительное число. Очевидно, что все $(kr)^2$ точек данного квадрата могут быть покрыты полимерами, по крайней мере, 2^{k^2} способами. Мы докажем две теоремы:

<u>Теорема I.</u> Для всех $r \geqslant 2$ в квадрате со стороной $kr-1$, $k \geqslant 1$

$$\varphi_r \leqslant (2r)^{1/r}. \tag{I}$$

<u>Теорема 2.</u> Для чётных $r \geqslant 2$ в квадрате со стороной $kr-1$, $k \geqslant 1$

$$\varphi_r \leqslant (r/2)^{1/r} \exp(4G/\pi r). \tag{2}$$

Введём некоторые вспомогательные понятия, которые понадобятся нам в дальнейшем. Сверхрешёткой на основной квадратной решётке будем называть множество всех точек, координаты которых кратны r. Приведёнными координатами узла (x, y) основной квадратной решётки будем называть пару чисел $[i, j]$ таких, что

$$x = i \pmod r,$$
$$y = j \pmod r.$$

Приведённые координаты всех точек сверхрешётки равны нулю, а приведённые координаты точек, занимающих одинаковые положения в разных ячейках сверхрешётки, одинаковы.

Пусть далее имеются два покрытия основного квадрата r-мерами. Накладывая эти покрытия друг на друга и удаляя все совпадающие при наложении r-меры вместе с покрытыми ими точками, получим некоторую систему отрезков. Будем говорить, что система отрезков вместе с точками их пересечения образует суперпозиционный граф двух покрытий. Легко заметить, что произвольный непустой суперпозиционный граф содержит хотя бы одну вершину и что степени всех вершин этого графа больше единицы (и, очевидно, не больше четырех).

Множество всех точек решётки, принадлежащих суперпозиционному графу, назовём суперпозиционным множеством.

Для получения оценки теоремы I достаточно доказать, что, задавая положения всех r-меров на узлах сверхрешётки в основном квадрате, оставшиеся точки квадрата можно покрыть r-мерами не более, чем одним способом. Другими словами, нужно доказать, что не существует суперпозиционного множества, не содержащего узлов сверхрешётки. Считая этот факт доказанным, легко видеть, что каждый узел может быть покрыт r-мерами не более, чем $2r$ способами. Далее, если общее число узлов основного квадрата равно N, число узлов сверхрешётки, заключённых в нём, равно N/r^2. Таким образом, число конфигураций N/r r-меров не превосходит $(2r)^{N/r^2}$, а молекулярная свобода одного r-мера не превосходит $(2r)^{1/r}$, что совпадает с оценкой теоремы I.

Перейдём теперь к доказательству упомянутого свойства r-мерных конфигураций. Доказательство будем вести от противного, предположив, что существуют два различных покрытия α и β основного квадрата с фиксированными полимерами в узлах сверхрешётки. Докажем, что суперпозиционный граф этих покрытий обладает следующим свойством:

<u>Свойство I.</u> Если суперпозиционный граф не покрывает ни одного узла сверхрешётки, то он содержит хотя бы один замкнутый многоугольник со сторонами, кратными r.

Для краткости в дальнейшем будем называть такие многоугольники эталонными. Совокупность узлов, принадлежащих одному полимеру, имеет вид $\{(x,y), (x,y+1), \ldots, (x, y+r-1)\}$, если r-мер расположен вертикально, и $\{(x,y), (x+1,y), \ldots, (x+r-1, y)\}$, если r-мер горизонтален. Совокупность соответствующих приведённых координат имеет вид $\{[i,0], [i,1], \ldots, [i,r-1]\}$ и $\{[0,j], [1,j], \ldots, [r-1,j]\}$, где $x = i \pmod r$, $y = j \pmod r$.

Рассмотрим, не ограничивая общности, только горизонтальные строки основного квадрата. Поставим в соответствие каждому полимеру ρ, лежащему в горизонтальной строке, вектор $R(\rho) = (R_0, R_1, \ldots, R_{r-1}) = (1, 1, \ldots, 1)$. Вообще, множеству полимеров $\mathcal{P}$, лежащих в данной строке или пересекающих её, сопоставим вектор $R(\mathcal{P})$, каждый элемент которого R_i, равен числу полимеров из $\mathcal{P}$, покрывающих узлы данной строки с первой приведенной координатой $[i]$.

<u>Доказательство свойства I.</u> Рассмотрим строку, не совпадающую с координатными линиями сверхрешётки. Пусть S_α -множество полимеров, имеющих общие элементы с вершинами и рёбрами связного подграфа суперпозиционного графа, полностью расположенного в данной строке. Построим аналогичное множество S_β для по-

лимеров из конфигурации β. Каждая точка решётки покрыта одним полимером из α и одним полимером из β, поэтому $R_i(S_\alpha)=R_i(S_\beta)$, $0\leqslant i\leqslant r-1$. Обозначим через S'_α и S'_β подмножества полимеров из S_α и S_β, полностью лежащих в данной строке. Заметим, что $|S'_\alpha|=|S'_\beta|$. Действительно, в противном случае, скажем, $|S'_\alpha|>|S'_\beta|$, каждая компонента вектора $R(S_\beta)-R(S'_\beta)$ имеет значение не меньше $|S'_\alpha|-|S'_\beta|$. Тогда, поскольку элементами множества $S_\beta\setminus S'_\beta$ являются полимеры, пересекающие данную строку, хотя бы один из них содержит узел сверхрешётки.

Если $|S'_\alpha|=|S'_\beta|$, то $R_i(S_\alpha\setminus S'_\alpha)=R_i(S_\beta\setminus S'_\beta)$ и, следовательно, каждому вертикальному полимеру, пересекающему данную строку и принадлежащему конфигурации α, соответствует вертикальный полимер из конфигурации β, пересекающий данную строку на расстоянии, кратном r от первого.

Пользуясь доказанным свойством суперпозиционного графа, мы можем, отправляясь из любой его вершины в одном из взаимно перпендикулярных направлений, построить путь с шагом, кратным r. Поскольку этот путь не имеет точек возврата и точек окончания, а число узлов суперпозиционного множества конечно, существует, по крайней мере, один замкнутый путь, а значит, по крайней мере, один эталонный многоугольник. Свойство I доказано.

Определим теперь для каждого полимера P, лежащего в строке с приведённой координатой $[i]$ (столбце с приведённой координатой $[j]$), матрицу $M(P)$ размерности r, в которой все элементы i-той строки (j-того столбца) равны единице, а остальные элементы равны нулю. Для множества полимеров $\mathcal{P}$ определим матрицу $M(\mathcal{P})=\sum_{P\in\mathcal{P}}M(P)$. Произвольную матрицу A размерности r с целочисленными элементами будем называть разложимой, если существует такое множество полимеров $\mathcal{P}_A$, что $A=\sum_{P\in\mathcal{P}_A}M(P)$. Отметим простой факт: если матрицы A и B разложимы, то разложима и матрица $A+B$.

Сформулируем теперь утверждение, достаточное для справедливости теоремы I.

<u>Утверждение I.</u> Множество узлов решётки, не принадлежащих суперпозиционному множеству, не может быть покрыто полимерами.

Доказательство. Рассмотрим произвольный эталонный многоугольник P, принадлежащий суперпозиционному графу. Выбирая соответствующим образом новую систему координат, можем всегда поместить нижний левый угол P в начало координат. Обозначим через T множество узлов решётки, ограниченных P, а через Γ -множество

узлов, принадлежащих его границе. Пусть P' – эталонный многоугольник, равный P, имеющий координаты нижнего левого угла (I,I). Множество внутренних точек P' обозначим через T'. Рассмотрим множество $T_1=T+\Gamma\cap T'$ и определим матрицу $M(T_1)$ размерности r такую, что её матричный элемент $m(i,j)$ равен числу точек множества T_1 с приведёнными координатами $[i,j]$. По построению, все элементы $M(T_1)$ равны между собой и равны "площади" множества T_1 в единицах r^2, т.е. величине $|T_1|/r^2$. Очевидно, что матрица $M(T_1)$ разложима. Стороны многоугольника P, которые содержат узлы, принадлежащие $\Gamma\cap T'$, назовём верхними, если они горизонтальны, и правыми, если они вертикальны.

Рассмотрим матрицу $M(T_1)-M(T)$ и заметим, что она имеет отличные от нуля элементы только в первом столбце и первой строке. Все элементы первого столбца, за исключением $m(0,0)$, равны между собой: $m(1,0)=m(2,0)=\cdots=m(r-1,0)\equiv K_y$.
Аналогично, $m(0,1)=m(0,2)=\cdots=m(0,r-1)=K_x$.
Элемент $m(0,0)$ матрицы $M(T_1)-M(T)$ равен K_x+K_y –(число пересечений правого конца верхней строки с верхним концом правой строки) + (число пересечений левого конца верхней строки с нижним концом правой строки) $=K_x+K_y-1$. Из последнего равенства следует, что матрица $M(T_1)-M(T)$ неразложима, а значит, неразложима и матрица $M(T)$. Таким образом, множество точек решётки, ограниченное произвольным эталонным многоугольником, не может быть покрыто полимерами. Рассмотрим теперь случай, когда часть множества T принадлежит суперпозиционному множеству. Обозначим эту часть множества T через T_2. Выясним условия, при которых точки множества $T\setminus T_2$ могут быть покрыты полимерами.

Выделим из матрицы $M(T_1)-M(T)$ неразложимую часть, вычитая из неё последовательно матрицы $M(P)$ с элементами, равными единице в первом столбце, а затем матрицы $M(P)$ с элементами, равными единице в первой строке. Неразложимая часть матрицы $M(T_1)-M(T)$ представляет собой матрицу, в которой элементы $m(0,1),m(0,2),\dots,m(0,r-1)$ равны единице, а остальные элементы равны нулю. Теперь для разложимости матрицы $M(T_1)-M(T)+M(T_2)$, а следовательно, и матрицы $M(T)-M(T_2)$, необходимо, чтобы выполнялось одно из двух требований: I) в неразложимой части матрицы $M(T_2)$ все элементы $m(i,j)$, $i\neq 0, j\neq 0$ равны единице; 2) равен единице элемент $m(0,0)$. Первое требование означает, что одна из точек множества T_2 должна принадлежать сверхрешётке, что невозможно, ибо по условию точки сверхрешётки не принадлежат суперпозиционному множеству. Второе требование также невыполнимо. Действительно, по определению суперпозиционного множества все его точки принадлежат полимерам одной из конфигураций. Тогда неразложимая часть матрицы $M(T_2)$ может быть связана с совокупностью узлов, принадлежащих полимерам, не лежащим полностью внутри P. Но, если внутренняя точка P с приведёнными координатами $[0,0]$ принадлежит r-меру, этот r-мер полностью лежит в P. Следовательно, неразложимая часть матрицы $M(T_2)$ не может состоять из единственного ненулевого элемента $m(0,0)$. Утверждение I доказано, а значит, справедлива теорема I.

2. Для r-мера с чётным r оценка (I) может быть улучшена. Воспользуемся тем обстоятельством, что чётный полимер ориентирован относительно любого из принадлежащих ему узлов, т.е. всегда можно указать направление, в котором находится большинство из оставшихся узлов относительно выделенного. Рассматривая чётные полимеры на узлах, будем считать, что каждый полимер определяет отрезок пути, направленный от данного узла сверхрешётки к одному из смежных ее узлов. Путь, начинающийся в одном из узлов, может снова оказаться в данном узле, тогда будем говорить, что конфигурация полимеров на сверхрешётке порождает замкнутый путь. Заметим, что определённые таким образом пути не самопересекаются, так как из каждого узла сверхрешётки выходит лишь один направленный отрезок. Имеет место следующее утверждение.

<u>Утверждение 2.</u> Не существует конфигурации r-меров с чётным r, порождающей на сверхрешётке хотя бы один замкнутый путь.

Доказательство. Предположим обратное и рассмотрим замкнутый путь P, порождаемый полимерной конфигурацией. Приведённые координаты его углов имеют значения $[0,0]$. Рассмотрим множество G узлов решётки, ограниченных P и имеющих приведённые координаты $[r/2, r/2]$. По предположению каждая из точек множества принадлежит полимеру. Рассмотрим направленные отрезки между смежными точками G, определяемые лежащими на них полимерами. Не существует ни одного отрезка, пересекающего P, ибо точка пересечения с необходимостью принадлежит двум полимерам. По этой же причине в пути, определённом на множестве G, не может быть точек возврата. Поскольку из каждой точки G выходит один направленный отрезок, путь не имеет точек окончания, и, следовательно, содержит хотя бы один замкнутый несамопересекающийся путь P'. Мы

построили путь P', полностью лежащий внутри P, причём для P' снова возможно проведенное выше построение. Таким образом, мы получаем последовательность вложенных многоугольников. Эта последовательность оканчивается наименьшим квадратом, ограничивающим $(r-1)(r-1)$ узлов решётки, которые не могут быть покрыты r-мерами. Мы приходим к противоречию с первоначальным предположением. Утверждение 2 доказано.

Система путей, определённых на сверхрешетке, не содержащая ни одного замкнутого пути, совпадает с циклической моделью, рассмотренной в работе одного из авторов /II/. В работе /II/ показано, что в этой модели молекулярная свобода $\varphi_\uparrow$ направленного отрезка между сложными точками решётки связана с молекулярной свободой φ_2 димера при плотной упаковке на квадратной решётке соотношением $\varphi_\uparrow = \varphi_2^2 = exp(4G/\pi)$ (G - постоянная Каталана). Каждому направленному отрезку между смежными узлами сверхрешётки соответствует $r/2$ расположений r-мера. Тогда из утверждения 2 следует, что число конфигураций r-меров на исходной решётке не превосходит $(r\varphi_\uparrow/2)^{N/r^2}$, а молекулярная свобода φ_r не превосходит $(r\varphi_\uparrow/2)^{1/r}$. Справедливость теоремы 2 доказана.

В случае $r=2$ оценка (2) совпадает с точным результатом /I,2/.

В заключение один из нас (В.Б.П.) благодарит сотрудников Вроцлавского университета и Института физики Вроцлавского политехнического института за гостеприимство.

<u>Литература</u>

1. P.W.Kasteleyn, Physica, <u>27</u>, 1209, 1961.
2. M.N.V.Temperley, M.E.Fischer, Phil.Mag., <u>6</u>, 1061, 1961.
3. M.L.Huggins, Ann. New York Acad. Sci., <u>43</u>, 9, 1942.
4. A.R.Miller, Proc. Cambridge Phil.Soc., <u>39</u>, 54, 1943.
5. E.A.Gruggenheim, Proc.Roy.Soc., <u>A183</u>, 203, 1944.
6. J.Van Craen, Physica, <u>49</u>, 558, 1970.
7. J.Van Craen, J.Chem. Phys., <u>63</u>, 2591, 1975.
8. R.D.Kaye, D.M.Burley, Physica, 87A, 499, 1977.

9. J.Van Crean, A.Bellemans, J.Chem. Phys., 56, 2041, 1972.
10. E.A.Gruggenheim, Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1952.
11. В.Б.Приезжев, ТМФ, 31, 89, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 декабря 1977 года.