ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

Р17 - 11598

Н.Д.Гагунашвили, В.Б.Приезжев

О ПЛОТНОЙ УПАКОВКЕ ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

1978

P17 - 11598

Н.Д.Гагунашвили, В.Б.Приезжев

О ПЛОТНОЙ УПАКОВКЕ ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Направлено в ТМФ

Гагунашвили Н.Д., Приезжев В.Б. P17 - 11598

О плотной упаковке прямолинейных полимеров на квадратной решетке

Рассматривается множество плотных упаковок прямолинейных r-меров на квадратной решетке. Показано, что число конфигураций r-меров на решетке, содержащей N узлов, увеличивается с ростом N не медленнее, чем $\exp\{4GN/\pi r^2\}$, и не быстрее, чем $(r/2)^{N/r^2}\exp\{4GN/\pi r^2\}$, если r четно, и $\left(\frac{r-1}{2}\right)^{N/r^2}\exp\{(N/\pi r^2)\int_0^\pi \operatorname{arch}\left(\frac{2r}{r-1}-\cos\phi\right)d\phi\}$, если r нечетно (G -постоянная Каталана).

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Gagunashvili N.D., Priezzhev V.B. P17 - 11598

On Dense Packing of Rectilinear Polymers on a Square Lattice

A set of dense packing of rectilinear polymers on a square lattice is considered. It is shown that the number of arrangements of r-mers on the lattice of N sites increases with growing N not faster, than $\exp\{4GN/\pi r^2\}$ and not slower, than $(r/2)^{N/r^2}\exp\{4GN/\pi r^2\}$ for r odd and not slower, than $\left(\frac{r-1}{2}\right)^{N/r^2}\exp\{(N/\pi r^2)\int_0^\pi \operatorname{arch}\left(\frac{2r}{r-1}-\cos\phi\right)d\phi\}$ for r even (G is Catalan's constant).

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

Прямолинейным полимером, или r-мером на решетке, называется молекула, состоящая из r атомов, лежащих на узлах решетки, принадлежащих одной прямой, и разделенных интервалами, равными периоду решетки. Плотной упаковкой называется такое расположение r-меров, при котором каждый узел решетки занят одним и только одним атомом. Задача о перечислении плотных упаковок димеров (r=2) на плоской решетке была точно решена Кастеляйном [1], Темперли и Фишером [2]. В случае r = 3 предпринималось несколько попыток оценить число возможных покрытий квадратной решетки с помощью методов, эквивалентных методу Бете [3,4,5], матричного метода Крамерса-Ванье [6,7], метода Кикучи [8] и метода разложения в ряд [9]. Величиной, характеризующей свойства покрытия решетки r-мерами, является молекулярная свобода r-мера ϕ_r. Она определяется, как корень степени N/r из числа возможных плотных упаковок r-меров на решетке, содержащей N-узлов. Точное решение задачи о димерах [1,2] приводит к значению $\phi_2 = \exp(2G/\pi)=1{,}7916...$. Наиболее надежным значением ϕ_3 является, по-видимому, величина $\phi_3 = 1{,}60\pm0{,}01$, полученная в работе [7].

Недавно Ковальский и один из авторов [10] предложили метод получения оценок величины ϕ_r для произвольных значений r. В работе [10] приведены следующие оценки: $\phi_r \le (r/2)^{1/r}\exp\{4G/\pi r\}$ для четных r и $\phi_r \le (2r)^{1/r}$ для нечетных r. В п.1 настоящей работы мы приводим усовершенствованную процедуру получения верхней оценки ϕ_r и новое значение этой оценки для нечетных значений r. В п.2 дана оценка для ϕ_r снизу.

1. ВЕРХНИЕ ГРАНИЦЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СВОБОДЫ

Рассмотрим простую квадратную решетку, определенную, как множество точек плоскости с целочисленными координатами. Определяя границу этого множества для каждого r, рассмотрим плотную упаковку r-меров в квадрате со стороной длины $kr-1$, где k - произвольное целое положительное число. Следуя работе /10/ назовем сверхрешеткой на основной квадратной решетке множество точек, координаты которых кратны r.

Приведем утверждение, на котором основано получение оценок числа возможных плотных упаковок r-меров.

Утверждение 1. Пусть заданы положения всех r-меров, лежащих на узлах сверхрешетки в основном квадрате; тогда оставшиеся точки квадрата можно покрыть r-мерами не более чем одним способом.

Этот факт, доказанный в работе /10/, позволяет сразу получить грубую оценку молекулярной свободы ϕ_r. Действительно, каждый узел может быть покрыт r-мерами не более чем $2r$ способами. Далее, если общее число узлов основного квадрата равно N, число узлов сверхрешетки, заключенных в нем, равно N/r^2. Таким образом, число конфигураций r-меров не превосходит $(2r)^{N/r^2}$, а молекулярная свобода одного r-мера не превосходит $(2r)^{1/r}$.

Для получения более тонких оценок необходимо исключить из общего числа конфигураций r-меров на сверхрешетке по возможности большее число запрещенных конфигураций, т.е. таких, которые не могут быть пополнены r-мерами до плотной упаковки.

Введем некоторые вспомогательные понятия, которые понадобятся нам в дальнейшем. Приведенными координатами узла (x,y) основной решетки назовем пару чисел $\{i,j\}$, таких, что

$$i = x(\mathrm{mod}\, r),$$
$$j = y(\mathrm{mod}\, r).$$

Любому конечному множеству точек решетки сопоставим матрицу M размерности r, в которой элемент $m(i,j)$ равен числу точек множества с приведенными координатами $\{i,j\}$. Каждому полимеру p, лежащему в строке с приведенной координатой i /столбце с приведенной координатой j/ соответствует матрица $M(p)$, в которой все элементы i-й строки / j-го столбца/ равны единице, а остальные элементы равны нулю. Множеству полимеров $\mathcal{P}$ соответствует матрица $M(\mathcal{P}) = \sum_{p\in\mathcal{P}} M(p)$. Произвольную матрицу A размерности r с неотрицательными целочисленными элементами будем называть разложимой, если существует такое множество полимеров $\mathcal{P}_A$, что $A = \sum_{p\in\mathcal{P}_A} M(p)$.

Будем говорить, что полимер ориентирован относительно некоторого узла решетки, если один из атомов полимера лежит на этом узле и можно указать направление, в котором находится большинство остальных атомов. Заметим, что четный r-мер всегда ориентирован относительно занятого им узла. Ориентированный относительно узла сверхрешетки полимер определяет путь, направленный от данного узла к одному из смежных узлов сверхрешетки. Путь, начинающийся в одном из узлов, может либо продолжаться, либо окончиться узлом сверхрешетки, в котором имеется неориентированный полимер. Если путь, начавшийся в данном узле, снова оказывается в нем, будем говорить, что конфигурация полимеров на сверхрешетке порождает замкнутый путь. Заметим, что определенные таким образом пути не самопересекаются, т.к. из каждого узла сверхрешетки выходит лишь один направленный отрезок.

Следующее утверждение позволяет выделить часть запрещенных конфигураций r-меров на сверхрешетке, которые не могут быть дополнены до плотной упаковки.

Утверждение 2. Не существует плотной упаковки r-меров в основном квадрате, такой, что конфигурация r-меров, ориентированных относительно узлов сверхрешетки, порождает хотя бы один замкнутый путь.

Отправляясь от противного, допустим, что такая плотная упаковка существует. Пусть T - множество узлов исходной решетки, ограниченных замкнутым путем, а $\mathcal{P}$ - множество полимеров из плотной упаковки, занимающих хотя бы один узел из T. Запишем матрицу $M(T)$ множества T в виде суммы

$$M(T) = M_1 + M_2 , \qquad /1/$$

такой, что M_1 - разложимая матрица, а элементы матрицы M_2 определяются равенствами

$$m_2(i,j) = \begin{cases} k, \text{ если } i,j \neq 0, \\ 0, \text{ если } i = 0 \text{ или } j = 0, \end{cases} \qquad /2/$$

где k - число углов вида $\llcorner$ на замкнутом пути.

Матрицу $M(\mathcal{P})$ представим в виде

$$M(\mathcal{P}) = M(T) + M_3 . \qquad /3/$$

Заметим, что узлы основной решетки, принадлежащие замкнутому пути и не занятые r-мерами, порождающими замкнутый путь, имеют одну из приведенных координат, равную О, а другую - не равную $[\frac{r}{2}]$. Отсюда следует, что

$$m_3(0,[\frac{r}{2}]) = 0 ,$$

$$m_3([\frac{r}{2}], 0) = 0 .$$

Рассмотрим теперь матрицу $M_{23} = M_2 + M_3$. Эта матрица неразложима потому, что для ее разложимости необходимо, чтобы обращался в нуль ее элемент $m_{23}([\frac{r}{2}],[\frac{r}{2}])$, в то время как согласно равенствам /2/ имеем $m_{23}([\frac{r}{2}],[\frac{r}{2}]) \geq k$. Из представлений /1/ и /3/ теперь

следует неразложимость матрицы $M(\mathcal{P})$. Мы пришли к противоречию с исходным предположением, ибо матрица множества полимеров $M(\mathcal{P})$ разложима по определению. Утверждение 2 доказано.

Подсчет конфигураций r-меров на сверхрешетке, не запрещенных условием 2, производится путем сопоставления рассматриваемой системы с циклической моделью /11,12/. Сформулируем условия этой модели в терминах настоящей работы.

Пусть каждый из $\mathcal{N}$ узлов сверхрешетки либо свободен, либо занят стрелкой, направленной в сторону одного из смежных узлов. Будем считать, что система стрелок может порождать замкнутый путь в том же смысле, что и система ориентированных полимеров, рассмотренных выше. Пусть $G(m, n_1, n_2)$ - число конфигураций m свободных узлов, n_x горизонтальных и n_y вертикальных стрелок, не порождающих ни одного замкнутого пути. Тогда производящая функция

$$\Phi(z, x, y) = \sum_{m=0}^{\mathcal{N}} \sum_{n=0}^{\mathcal{N}} G(m, n_1, n_2)\, z^m x_1^{n_1} x_2^{n_2}$$

имеет в пределе $\mathcal{N} \to \infty$ следующий вид /11,12/:

$$\Phi(z, \vec{x}) = \exp\{ \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^2} \iint_0^{2\pi} \ln(z + 2x_1(1+\cos\phi_1) + 2x_2(1+\cos\phi_2)) d\phi_1 d\phi_2 \}. \qquad /4/$$

Каждому свободному узлу циклической модели соответствует в случае нечетного r два расположения неориентированного r-мера. Каждой стрелке в циклической модели соответствует $r/2$ расположений r-мера, если r-четно, и $(r-1)/2$ расположений, если r-нечетно. Следовательно, для определения числа конфигураций r-меров на сверхрешетке, не запрещенных условием 2, нужно положить в формуле /4/

$$z = \begin{cases} 2, \text{ если } r\text{-нечетно}, \\ 0, \text{ если } r\text{-четно}. \end{cases} \qquad /5/$$

и

Таблица

r	ϕ_{MIN}	ϕ_{MAX}
2	I,79I6	I,79I6
3	I,475I	I,7785
4	I,3385	I,59I7
5	I,2627	I,553I
6	I,2I45	I,4586
7	I,I8I3	I,4326
8	I,I569	I,3758
9	I,I383	I,3579
I0	I,I237	I,3I99
II	I,III8	I,3069
I2	I,I02I	I,2795
I3	I,0938	I,2696
I4	I,0869	I,2489
I5	I,0808	I,24II
I6	I,0756	I,2249
I7	I,07I0	I,2I86
I8	I,0669	I,2055
I9	I,0633	I,2002
20	I,0600	I,I894

$$x_1 = x_2 = \begin{cases} (r-1)/2, & \text{если } r \text{ -нечетно,} \\ r/2, & \text{если } r \text{ -четно.} \end{cases} \qquad /6/$$

Согласно утверждению 1 число плотных упаковок не превосходит числа конфигураций r -меров на сверхрешетке. Извлекая корень степени (N/r) из этого числа, получаем оценку сверху для молекулярной свободы нечетных r-меров:

$$\phi_r \leq \exp\{\frac{1}{r(2\pi)^2}\iint_0^{2\pi} \ln(2+(r-1)(2+\cos\phi_1+\cos\phi_2))d\phi_1 d\phi_2\}, \qquad /7/$$

где мы учли, что $\mathfrak{N} = N/r^2$. После однократного интегрирования в формуле /5/ получим:

$$\phi_r \leq (\frac{r-1}{2})^{1/r} \exp\{\frac{1}{\pi r}\int_0^{\pi} \operatorname{arch}(\frac{2r}{r-1} - \cos\phi)d\phi\}. \qquad /8/$$

Для четных r интегрирование в формуле /4/ с учетом подстановок /5/ и /6/ приводит к результату

$$\phi_r \leq (\frac{r}{2})^{1/r} \exp\{\frac{4G}{\pi r}\}. \qquad /9/$$

G - постоянная Каталана. В *таблице* приведены значения верхней границы ϕ_r, вычисленные по формулам /8/ и /9/ для первых 2О значений r.

2. НИЖНИЕ ГРАНИЦЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СВОБОДЫ

Для получения нижних оценок молекулярной свободы мы построим множество конфигураций r– меров на сверхрешетке, которые заведомо могут быть дополнены до плотной упаковки. Рассмотрим конфигурации r -меров на сверхрешетке, удовлетворяющие условиям:

i) один из концов каждого r -мера лежит на некотором узле сверхрешетки;

ii) конфигурация r-меров на сверхрешетке не порождает ни одного замкнутого пути.

В работе[11] доказано, что в случае $r = 2$ каждая конфигурация димеров, удовлетворяющая условиям i), ii), может быть дополнена до плотной упаковки, а в силу утверждения 1 такое дополнение является единственным. Число конфигураций димеров N_2, удовлетворяющих условиям i), ii) на $\mathfrak{N}$ узлах сверхрешетки, согласно работе[11] равно

$$N_2 = \exp\{4G\mathfrak{N}/\pi\}. \qquad /10/$$

Приведем во взаимно-однозначное соответствие две сверхрешетки, для r-меров и r'-меров, вместе с расположенными на них полимерами, удовлетворяющими условиям i), ii). Потребуем, чтобы ориентация r-меров во всех узлах сверхрешетки совпадала с ориентацией соответствующих r'-меров. Положим $r' = 2$, значение r-произвольно. Дополним конфигурацию на димерной сверхрешетке до плотной упаковки и рассмотрим димеры, не лежащие на узлах сверхрешетки. Каждому такому димеру поставим в соответствие пакет r-меров, так, как это показано на *рис. 1*.

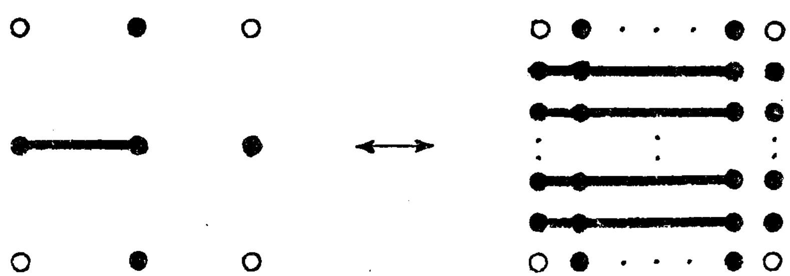

Рис. 1. ● *- узлы основной решетки,* ○ *- узлы сверхрешетки.*

При таком построении каждой плотной упаковке димеров соответствует одна плотная упаковка r-меров, следовательно, общее число последних не меньше $\exp\{4G\mathfrak{N}/\pi\}$, а молекулярная свобода

$$\phi_r \geq \exp\{4G/\pi r\}. \qquad /11/$$

Численные значения этой оценки для первых 20 значений r приведены в *таблице*.

В заключение отметим важную особенность полученных оценок. При доказательстве утверждений 1 и 2, а также при выводе неравенства /11/ нигде не требуется, чтобы сверхрешетка была квадратной. Поэтому легко получить обобщение оценок /8/, /9/, /11/ на случай плотной упаковки смеси горизонтальных r_1-меров с вертикальными r_2-мерами, $r_1 \neq r_2$. Число $N(r_1, r_2)$ таких плотных упаковок на решетке, содержащей $k_1 r_1$ узлов по горизонтали и $k_2 r_2$ узлов по вертикали, подчиняется следующему неравенству:

$$N(r_1, r_2) \leq \exp\left\{\frac{k_1 k_2}{(2\pi)^2} \iint_0^{2\pi} \ln[z + 2x_1(1+\cos\phi_1) + 2x_2(1+\cos\phi_2)]\, d\phi_1\, d\phi_2\right\}. \qquad /12/$$

Значения z, x_1, x_2 в правой части этого неравенства находятся с помощью тех же рассуждений, что и формулы /5/, /6/:

$$z = \begin{cases} 0, & \text{если } r_1 \text{-четно, } r_2 \text{-четно,} \\ 1, & \text{если } r_1 \text{ и } r_2 \text{ имеют противоположную четность,} \\ 2, & \text{если } r_1 \text{-нечетно, } r_2 \text{-нечетно.} \end{cases}$$

и

$$x_i = \begin{cases} \dfrac{r_i - 1}{2}, & \text{если } r_i \text{-нечетно,} \\ \dfrac{r_i}{2}, & \text{если } r_i \text{-четно.} \end{cases} \qquad (i = 1,2)$$

Нижняя оценка приобретает вид

$$N(r_1, r_2) \geq e^{4Gk_1k_2/\pi},$$

непосредственно вытекая из формулы /10/, в которой следует положить $\mathfrak{N} = k_1 k_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kasteleyn P.W. Physica, 1961, 27, p.1209.*
2. *Temperley M.N.V., Fisher M.E. Phil. Mag., 1961, 6, p.1061.*
3. *Huggins M.L. Ann.New York Acad. Sci., 1942, 43, p.9.*
4. *Miller A.R. Proc. Cambridge Phil.Soc., 1943, 39, p.54.*
5. *Guggenheim E.A. Proc. Roy.Soc., 1944, A183, p.203.*
6. *Van Craen J. Physica, 1970, 49, p.558.*
7. *Van Craen J. J.Chem.Phys., 1975, 63, p.2591.*
8. *Kaye R.D., Burley D.M. Physica, 1977, 87A, p.499.*
9. *Van Craen J., Bellemans A. J.Chem.Phys., 1972, 56, p.2041.*
10. *Ковальский Я., Приезжев В.Б. ОИЯИ, Р17-11171, Дубна, 1978.*
11. *Приезжев В.Б. ТМФ, 1977, 31, с.89.*
12. *Приезжев В.Б. ОИЯИ, Р17-10735, Дубна, 1977.*

Рукопись поступила в издательский отдел
24 мая 1978 года.