

## СТАТТІ З ДОДАТКОВОЇ ТЕМАТИКИ

УДК 536.7

Локоташ Т. В.  
Lokotosh T. V.

### НОВЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЭНТРОПИИ В СИСТЕМАХ С ЖЕСТКИМИ ПРАВИЛАМИ ЗАПРЕТА

#### NEW METHOD OF CALCULATION OF ENTROPY IN SYSTEMS WITH STRICT SELECTION RULES

**Аннотация.** Новый статистический метод многочастичных, неприводимых функций распределения (ММНФР), недавно предложенный в литературе, применяется к описанию решеточных систем с жесткими правилами запрета (СЖПЗ). Метод основан на разложении энтропии в ряд по неприводимым многочастичным функциям распределения и является обобщением известных подходов Кюри-Вейсса (метод среднего поля), Бете-Пайерлса и Кикучи. Новый подход также обладает существенными преимуществами по сравнению с традиционно используемым разложением в ряд статистических сумм. Так, применение ММНФР для решения классических задач статистической физики, рассмотренное в настоящей работе, позволяет убедиться в высокой точности получаемых результатов при сравнительно простых, безмодельных расчетах.

**Summary.** The new statistical method of the many-particle irreducible distribution functions (MMPIDF), proposed recently by literate is applied to the description of systems with strict selection rules (SSSR). Method is based on the expansion of entropy in series with respect to many particles distribution functions. It generalized well-know Curie-Weiss. Bethe-Peierls and Kikuchi methods. The new approach has advantages in comparison with traditionally used expansion in series of statistical physics, convincingly demonstrates the high accuracy of results at simple enough calculations.

Нами был [1...3] предложен новый статистический метод многочастотных неприводимых функций распределения (ММНФР). Среди классических систем статистической физики выделяется ряд систем, объединенных одним свойством - энергия микросостояний в них может принимать только два значения - ноль или бесконечность. Их можно назвать системами с жесткими правилами запрета (СЖПЗ). Действительно, состояния с бесконечно большой энергией можно трактовать как запрещенные. К таким системам относятся жесткие сферы и жесткие диски, полинговский лед, полимерная цепочка без самопересечений, а также идеальный раствор полимерных цепочек (раствор Флори-Хаггинса) и некоторые другие [4]. Важность рассмотрения СЖПЗ обусловлена не только несомненной методической ценностью, но и тем, что они являются хорошим нулевым приближением для реальных систем.

Цель настоящей работы – продемонстрировать преимущество нового подхода на примере расчета энтропии в системах с правилами запрета. Отметим, что в каждом из приведенных нами СЖПЗ основной интерес вызывает расчет только некоторых, характерных для данной задачи, термодинамических величин. Так, для твердых сфер основные усилия традиционно направлены на расчет парной корреляционной функции (ПКФ)  $g_2(r)$ . В случае полинговского льда (на решетке произвольной геометрии) рассчитываются энтропия  $S$  в расчете на один узел и парные КФ дипольных моментов молекул, через которые непосредственно выражается диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . Для полимерной цепочки наиболее важными характеристиками являются ее средне-квадратическая длина  $\sqrt{\langle l^2 \rangle (N)}$  и статистическая сумма  $Z(N)$  как функция числа звеньев  $N(N \gg 1)$  и т.д. Соответственно, и методы расчета этих величин оказывались принципиально различными. Общего подхода к рассмотрению родственных СЖПЗ не существовало. Также не существовало последовательной статистической теории возмущений, которая позволила бы естественным образом перейти от СЖПЗ, рассматриваемой как нулевое приближение, к связанной с ней реальной физической системой.

В ряде недавних работ авторов был предложен новый, универсальный статистический подход - ММНФР, применимый к рассмотрению не только перечисленных выше СЖПЗ, но и произвольных модельных систем. Последнее утверждение означает, что в рамках ММНФР могут рассматриваться все три существующих типа статистических моделей физики - решеточные, модели жидкостей

(газов) и континуальные. Однако наиболее просто метод работает в случае моделей первого типа - решеточных.

Статья организована следующим образом: в первом параграфе приводятся основные положения ММНФР, также рассматривается специфика его применения к СЖПЗ. Второй параграф посвящен краткому изложению расчета энтропии полинговского плоского льда и сравнению полученных результатов с точным решением Е. Либа [5]. Применение ММНФР к расчету среднего числа состояний на узле и средне-квадратической длины сегмента для трехмерной решеточной модели полимерной молекулы составляет содержание третьего параграфа. В заключении обсуждаются другие системы СЖПЗ и вкратце приводятся некоторые результаты, полученные для них в рамках ММНФР.

**1. Основные положения ММНФР.** Идея метода МНФР восходит к работе Д. Рюэля [6], однако ни в самой работе, ни впоследствии эта идея не получили должного развития. Применительно к СЖПЗ предлагаемый нами подход исходит из: а) разложения энтропии в ряд по многочастичным функциям распределения (МФР); б) преобразования отрезка ряда на основе правил редукции (т.е. соотношений между многочастичными вероятностями); в) утверждения о равной вероятности всех разрешенных состояний  $k$  - частичного кластера; г) согласованного расчета ФР, порядок которых меньше числа частиц кластера  $k$ . Число  $k$  обозначает порядок теории возмущения.

В силу определения, в СЖПЗ энергия  $E$  макроскопического состояния тождественно равна нулю. Однако энтропия системы  $S$ , а также связанное с ней среднее число  $\bar{Z}$  состояний в расчете на один узел  $\bar{Z} = \exp(S/N)$ , являются нетривиальными величинами,  $N$  - число частиц в системе.

Пусть индекс  $i$  нумерует узлы решетки. Энтропия системы выражается через ее функцию распределения  $\rho_N(\{\zeta_i\})$ , где  $\{\zeta_i\}$  - полный набор переменных, однозначно определяющих микроскопическое состояние системы соотношением:

$$S = - \sum_{\{i\}} \sum_{\{\zeta_i\}} \rho_N(\{\zeta_i\}) \cdot \ln \rho_N(\{\zeta_i\}). \quad (1)$$

Как с физической, так и с математической точек зрения очевидно, что большая часть информации о состоянии системы содержится уже в младших ФР:  $\rho_1(\zeta_i)$ ,  $\rho_2(\zeta_i, \zeta_j)$ , и т.п., которые связаны с  $\rho_N(\{\zeta_i\})$  правилами редукции. С учетом этого, а также трансляционной симметрии решетки (физической эквивалентности ее узлов), выражение для энтропии целесообразно представить в виде ряда (см. [1...3]):

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots, \quad (2)$$

$$S_1 = - \sum_i \sum_{\zeta_i} \rho_1(\zeta_i) \cdot \ln \rho_1(\zeta_i) = -N \sum_{\zeta_1} \rho_1(\zeta_1) \cdot \ln \rho_1(\zeta_1), \quad (3)$$

$$S_2 = - \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\zeta_i, \zeta_j} \rho_2(\zeta_i, \zeta_j) \cdot \ln \frac{\rho_2(\zeta_i, \zeta_j)}{\rho_1(\zeta_i) \cdot \rho_1(\zeta_j)} = N \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\zeta_i, \zeta_j} \rho_2(\zeta_i, \zeta_j) \cdot \ln \frac{\rho_2(\zeta_i, \zeta_j)}{\rho_1(\zeta_i) \cdot \rho_1(\zeta_j)}, \quad (4)$$

$$S_3 = -N \sum_{\langle ijk \rangle} \sum_{\zeta_i, \zeta_j, \zeta_k} \rho_3(\zeta_i, \zeta_j, \zeta_k) \cdot \ln \frac{\rho_3(\zeta_i, \zeta_j, \zeta_k) \rho_1(\zeta_i) \rho_1(\zeta_j) \rho_1(\zeta_k)}{\rho_2(\zeta_i, \zeta_k) \rho_2(\zeta_i, \zeta_j) \rho_2(\zeta_j, \zeta_k)}, \quad (5)$$

в котором символы  $\langle ij \rangle$ ,  $\langle ijk \rangle$ , ... обозначают все возможные выборки пар, троек и т.п. частиц. Ряд (2) является разложением энтропии по **неприводимым многочастичным корреляциям**.

Смысл термина «неприводимый» проще всего проиллюстрировать на примере совокупности трех частиц. Если состояние одной из них ( $k$ ) статистически не зависит от состояний двух других частиц  $i$  и  $j$ , то  $\rho_3(ijk)$  распадается на произведение  $\rho_2(ij)\rho_1(k)$ , а бинарная ФР  $\rho_2(ik)$  - на произведение  $\rho_1(i)\rho_1(k)$ . В результате выражение под знаком логарифма в формуле для  $S_3$  обратится в единицу, а соответствующий вклад в энтропию - в нуль. Хотя в системе взаимодействующих частиц никакая подгруппа не является в точности статистически независимой, принцип ослабления корреляций позволяет утверждать, что с ростом расстояния между всевозможными парами частиц в подгруппе неприводимые корреляции быстро ослабевают и соответствующие вклады в энтропию стремятся к нулю, т. е. при больших значениях  $k$  вклады  $S_k$  становятся пренебрежимо малыми и ими можно пренебречь.

В  $k$ -м приближении ряд (2) обрывается на  $k$ -м члене. Нетрудно понять, что в обрзанном ряду  $S^{(k)}$ :

$$S^{(k)} = S_1 + S_2 + \dots + S_k \quad (6)$$

вклады на всех выборках  $k$  частиц одинаково важны. С математической точки зрения основную роль играют вклады **компактных конфигураций**  $k$  частиц, т. е. таких конфигураций, диаметр которых минимален.

Назовем такую компактную выборку  $k$ -кластером. Для  $k$ -кластера поведение  $k$ -частичной ФР определяется, главным образом, взаимодействиями, имеющими место внутри самого кластера. В этом случае  $\rho_k^{(k)}(\dots)$  (верхний индекс здесь и далее будет означать порядок приближения) может быть построена непосредственно из «первых принципов». В частности, в СЖПЗ для определения старшей ФР может быть применен **принцип равной вероятности всех разрешенных конфигураций  $k$ -кластера**. Естественно, это утверждение носит приближенный характер, поскольку **точное** равенство вероятностей реализации всех микросостояний (как состояний, имеющих одинаковую энергию) имеет место только для полной системы из  $N$  частиц. В статистическом пределе, как известно, следует положить  $N = \infty$ .

Все младшие ФР,  $m < k$  определяются на основе старшей с помощью **строгих соотношений редукции**.

Таким образом, формула (6) для расчета приближенного значения энтропии  $S^{(k)}$  может быть переписана в уточненном виде:

$$S^{(k)} = S_1^{(k)} + S_2^{(k)} + S_3^{(k)} + \dots + S_k^{(k)}, \quad (7)$$

где  $S_m^{(k)}$  является суммой неприводимых вкладов по всем возможным выборкам  $m$  частиц, принадлежащих компактному  $k$ -кластеру. При возрастании  $k$   $S^{(k)}$  стремится к пределу, который совпадает с энтропией системы

$$\lim_{k \rightarrow \infty} S^{(k)} = S. \quad (8)$$

Сформулированный нами подход является самосогласованным, так как мы пренебрегаем неприводимыми корреляционными эффектами выше  $k$ -го как при обрыве ряда (2) для энтропии, так и при определении старшей функции распределения.

С увеличением порядка приближения  $k$  возрастает не только точность расчетов, но и их сложность. Поэтому, как обычно, выбор оптимального значения  $k$  определяется компромиссом между желаемой точностью и громоздкостью счета. Последняя во многом зависит от специфики конкретных правил запрета. Общим же для **всех СЖПЗ** положением является, то что  **$k$  обязательно** должно быть больше единицы:  $k > 1$ . Действительно, в одночастичном приближении невозможно учесть правила запрета, которые накладываются на взаимные конфигурации группы близко расположенных частиц. Заметим, что в отличие от СЖПЗ, расчет статистических свойств таких известных моделей как модели Изинга и Поттса, производится в основном именно в одночастичном приближении,  $k = 1$ .

Далее, из физических соображений следует, что **наилучшие** приближения для ФР и энтропии должны получаться при значениях  $k$ , которым соответствуют **кластеры с симметрией, совпадающей с точечной симметрией решетки**. Для квадратной решетки этому требованию удовлетворяют кластеры с  $k = 4, 5, 9, 13, \dots$ , имеющие форму квадрата ( $k = 4, 9, 16, \dots$ ) и ромба ( $k = 5, 13, 24, \dots$ ). Требования компактности и симметрии не зависят от специфики взаимодействий. При учете же специфики кластеры-квадраты и кластеры-ромбы уже не оказываются одинаково хорошими для расчетов. Так, в случае систем с водородными связями (полинговский лед) дополнительным фактором, влияющим на точность расчетов, является наличие в кластере замкнутых контуров водородных связей. В частности, в 4,9 – частичных кластерах все контуры водородных связей замкнуты, в 5-частичном кластере замкнутые контуры отсутствуют. По этой причине 5 – частичное приближение для идеального (полинговского) льда оказывается хуже не только четырехчастичного, но и двухчастичного.

В системах с сильным анизотропным взаимодействием, в которых могут возникать микронеоднородные структуры, величина  $k$  должна быть согласована с размером области неоднородности.

**Выбор старшей функции распределения.** Требование минимальности свободной энергии  $F = E - T \cdot S$  в состоянии термодинамического равновесия в силу равенства  $E = 0$  эквивалентно требованию максимальности энтропии для СЖПЗ. Приближенное значение энтропия  $S^{(k)}$  будет максимально в случае, если все разрешенные состояния  $k$ - кластера считать равновероятными. Таким образом, для СЖПЗ принцип максимальности энтропии  $S^{(k)}$  позволяет  $k$ - частичную функцию распределения системы аппроксимировать выражением:

$$\rho_k^{(k)} = \begin{cases} 1/P_k, & \text{– для разрешенных состояний,} \\ 0, & \text{– для запрещенных состояний,} \end{cases} \quad (9)$$

где  $P_k$  - полное число допустимых состояний компактной группы  $k$  молекул. Здесь, как и ранее, верхний индекс в  $\rho_m^{(k)}$  обозначает порядок приближения, нижний – порядок ФР.

**Правила редукции.** Наконец, обсудим правила редукции, т.е. соотношения, выражающие функции распределения младшего порядка  $\rho_m^{(k)}(\zeta_1, \dots, \zeta_m)$ ,  $m < k$  через старшую в данном приближении функцию распределения  $\rho_k^{(k)}(\zeta_1, \dots, \zeta_k)$ .

Заметим, что правила редукции должны исходить из точного вероятностного смысла ФР. Проще всего проиллюстрировать нетривиальные правила редукции, возникающие в ММНФР, на примере пятичастичного кластера-крестовины на плоской квадратной решетке.

Пронумеруем молекулы кластера цифрами 0,1,1',2,2' как показано на рис. 1.

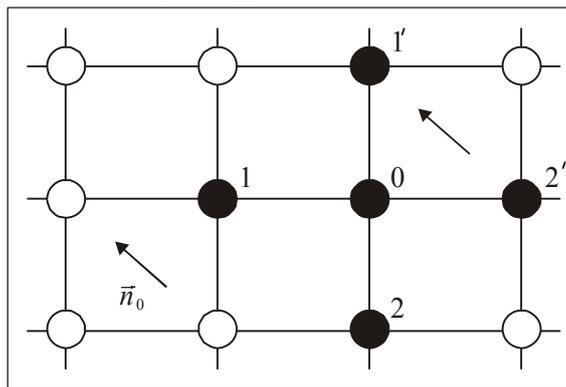


Рисунок 1 – Кластер – «крестовина», лежащий в основе 5- частичного приближения МНФР на плоской квадратной решетке

Пусть требуется определить ФР  $\rho_2^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2)$  молекул, лежащих в противоположных вершинах минимального квадрата. Из двух возможных вариантов расположения вершин выберем тот, который соответствует орту  $\vec{n}_0$  на рис. 1. В «крестовине» две пары молекул – 1,2 и 1',2' расположены требуемым образом. При расчете  $\rho_2^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2)$  обе эти пары должны учитываться равноправно. Заметим, что нумерация молекул в паре (1 и 2), с одной стороны и в крестовине – с другой, не обязаны совпадать, роль молекул 1 и 2 в паре могут выполнять молекулы 1' и 2' крестовины.

С учетом сказанного можно записать:

$$\rho_2^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2) = \frac{P(\zeta_1, \zeta_2) + P(\zeta_{1'}, \zeta_{2'})}{2P_5} \Big|_{1 \rightarrow 1', 2 \rightarrow 2'} \quad (10)$$

Здесь  $P(\zeta_1, \zeta_2)$  - число состояний пятичастичного кластера, в которых молекулы 1 и 2 находятся в микросостояниях  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$ . Величина  $P(\zeta_{1'}, \zeta_{2'})$  имеет аналогичный смысл. Символ  $\dots \Big|_{1 \rightarrow 1', 2 \rightarrow 2'}$  обозначает замену индексов, нумерующих молекулы. Формулу (8) можно представить в эквивалентном виде:

$$\rho_2^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2) = \frac{1}{2} \left[ \sum_{\zeta_0} \sum_{\zeta_{1'}} \sum_{\zeta_{2'}} \rho_5^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_0, \zeta_{1'}, \zeta_{2'}) + \sum_{\zeta_0} \sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \rho_5^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_0, \zeta_{1'}, \zeta_{2'}) \Big|_{1' \rightarrow 1, 2' \rightarrow 2} \right] \quad (11)$$

Одночастичная функции распределения будет содержать уже 5 вкладов:

$$\rho_1^{(5)}(\zeta_1) = \frac{1}{5} \left[ \sum_{\zeta_1} \sum_{\zeta_2} \sum_{\zeta_{1'}} \sum_{\zeta_{2'}} \rho_5^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_0, \zeta_{1'}, \zeta_{2'}) \Big|_{0 \rightarrow 1} + \dots + \sum_{\zeta_0} \sum_{\zeta_2} \sum_{\zeta_{1'}} \sum_{\zeta_{2'}} \rho_5^{(5)}(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_0, \zeta_{1'}, \zeta_{2'}) \right] \quad (12)$$

Здесь важно отметить, что правила редукции типа (11), (12) имеют существенно другой характер по сравнению со стандартными соотношениями, часто встречающимися в книгах и статьях:

$$\rho_{k-1}(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}) = \sum_{\xi_k} \rho_k(\xi_1, \dots, \xi_k), \quad (13)$$

которые неприменимы для конкретных расчетов.

## 2. Применение ММНФР для расчета энтропии полинговского плоского льда.

Известно, что во всех фазах льда – а их на сегодняшний день известно 18 – каждая молекула воды образует четыре водородные связи с соседними. Две из них – донорного типа, т.е. в образовании связи участвует протон молекулы, а две – акцепторного, в образовании связи участвует неподеленная электронная пара. Но будет ли данная молекула участвовать в образовании конкретной водородной связи с соседней как донор или как акцептор – событие случайное, поэтому сетка водородных связей во льду может быть устроена различным образом. Реализацию различных конфигураций молекул воды во льду принято называть протонным беспорядком. Представление о решающей роли протонного беспорядка в формировании остаточной энтропии и высокого значения диэлектрической проницаемости воды впервые было выдвинуто Л. Полингом. Он предложил модель льда, в основе которой лежат три постулата: 1) все молекулы во льду являются недиссоциированными; 2) каждая молекула образует четыре водородные связи с соседними, на каждой связи находится один и только один протон; 3) энергии всех конфигураций молекул, удовлетворяющих требованиям 1) и 2), одинаковы. Как видно из сказанного, модель Полинга является моделью с ЖПЗ. Интересно, что в отличие от реального льда, модельный лед может быть и плоским. Фрагмент решетки плоского льда приведен на рис. 2.

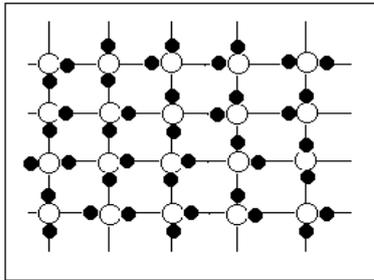


Рисунок 2 – Одно из возможных состояний фрагмента решетки 5 × 4 плоского полинговского льда. Белыми кружочками показаны кислородные атомы, черными – протоны

Приведем расчет энтропии полинговского льда в различных приближениях МНФР.

1. **Одночастичное приближение.** В заведомо плохом одночастичном приближении энтропия в расчете на один узел определяется формулой (3). Поскольку два донорных и два акцепторных конца молекулы на четырех связях можно расположить  $C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$  способами, молекула на узле может находиться в  $P_1 = 6$  состояниях. В соответствии с (9)  $\rho_1^{(1)} = \frac{1}{6}$ , и энтропия в одночастичном приближении оказывается равной:

$$S^{(1)} = -\ln \frac{1}{6} = \ln 6.$$

Это значение более чем в четыре раза превышает точное, поскольку правила запрета, как сказано выше, учесть не удается.

2. **Двухчастичное приближение.** Используя свойства логарифмической функции, а также правила редукции, выражение для  $S^{(2)} = S_1^{(2)} + S_2^{(2)}$  преобразуем к виду:

$$S^{(2)} = 2\tilde{S}_2^{(2)} - 3\tilde{S}_1^{(2)}, \quad (14)$$

где  $\tilde{S}_1^{(2)} = S_1^{(2)}$ ,  $\tilde{S}_2^{(2)} = -\sum_{\xi_1, \xi_2} \rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2) \cdot \ln \rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2)$ . (15)

Второе положение модели Полинга (на каждой связи находится один и только один протон)

приводит к тому, что из  $6 \times 6$  состояний пары молекул только 18 являются разрешенными, т.е.  $P_2 = 18$ . Это означает (см. (9)), что

$$\rho_2^{(2)}(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} 1/18, & \text{— для разрешенных состояний,} \\ 0, & \text{— для запрещенных состояний.} \end{cases} \quad (16)$$

Применение правил редукции типа (12) приводит к значению  $\rho_1^{(2)} \equiv 1/6$  для всех шести состояний молекулы. Подставляя  $\rho_2^{(2)}(\dots)$  и  $\rho_1^{(2)}(\dots)$  в (13), (14), получаем:  $S^{(2)} = \ln \frac{3}{2} \approx 0,4055$ . Это же значение получил Л. Полинг в результате феноменологических спекуляций.

3. **Четырехчастичное приближение.** Нетрудно подсчитать, что  $P_4 = 82$ , так что вероятность каждого разрешенного состояния 4-кластера равна:  $\rho_4^{(4)} = 1/82$ . На рис. 1 видно, что в кластере-квадрате существует один замкнутый контур водородных связей. Следствием его существования является отличие одночастичных вероятностей  $\rho_1^{(4)}$  от  $1/6$ , а двухчастичных вероятностей для разрешенных состояний пар ближайших соседей -  $\rho_2^{(4)}(\dots)$  - от  $1/18$ . Непосредственным расчетом с применением формулы типа (12) легко убедиться, что предпочтительными являются состояния молекулы с протонами, лежащими на одной прямой, для которых  $\rho_1^{(4)}(\parallel) = 28/164$ . Состояния с протонами на перпендикулярных прямых встречаются реже:  $\rho_1^{(4)}(\perp) = 27/164$ . В отличие от двухчастичного приближения, пять физически-неэквивалентных состояний пары оказываются не равновероятными, соответствующие вероятности равны  $8/164$ ,  $9/164$  и  $10/164$  (сравните с  $1/18$ ).

В результате простых тождественных преобразований явное выражение для  $S^{(4)}$  принимает следующий вид:

$$S^{(4)} = \tilde{S}_4^{(4)} - 2\tilde{S}_2^{(4)} + \tilde{S}_1^{(4)}, \quad (17)$$

$$\tilde{S}_4^{(4)} = - \sum_{\xi_1 \dots \xi_4} \rho_4^{(4)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) \cdot \ln \rho_4^{(4)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4). \quad (18)$$

Численный расчет дает оценку:  $s^4 \approx 0,4242$ .

Несколько сложнее проделать расчеты энтропии в 9 и 16-частичных приближениях, в которых число разрешенных состояний 9 и 16 кластеров, соответственно, равны  $P_9 = 2604$  и  $P_{16} = 178986$ . В таблице приведены полученные результаты. Поскольку для плоского льда известно точное решение Е. Либа  $S^{(\infty)} = 3/2 \cdot \ln(4/3) \approx 0,43152$  [5] (за него, в частности, он получил Золотую Больцмановскую медаль в 1998 году), в четвертой строчке приведем величину относительной погрешности приближения  $\eta$ .

$k$	1	2	4	9	16
$P_k$	6	18	82	2604	17898
$S^{(k)}$	1,7918	0,4055	0,4242	0,4285	0,4297
$\eta, \%$	315	6,04	1,70	0,70	0,42

Хотя относительная величина погрешности в 16-частичном приближении мала – около 0,4 %, ряд для погрешностей  $\{\eta^{(n)}\}$  из-за дальнедействующего характера корреляций убывает медленно (в отсутствии дальнедействующих корреляций погрешность должна убывать экспоненциально быстро). Однако теория критических явлений позволяет на основе найденных приближенных значений  $S^{(k)}$  строить ряды для энтропии с улучшенной сходимостью  $S^{(k|\infty)}$ .

3. **Энтропия цепочки без самопересечений.** Простейшей моделью гибкой длинной ( $N \sim 10^3 \dots 10^4$ ) полимерной цепочки без самопересечений является трехмерная модель на простой кубической решетке. Каждое звено молекулы занимает одно ребро решетки,  $n$ -е и  $(n+1)$ -е звенья стыкуются в одном узле. Поскольку звенья молекулы должны быть пронумерованы и,

следовательно, мы различаем начало и конец каждого звена, то можно сказать, что при фиксированном положении начала для каждого звена возможны шесть ориентаций вдоль или против осей  $OX, OY$  и  $OZ$ . Наложение звеньев, а также их пересечение запрещено. Все сказанное легко обобщается на случай модели на любой другой решетке, причем размерность пространства  $d$ , может быть как больше, так и меньше трех. Условие  $N \gg 1$  позволяет предположить, что статсумма  $N$ -звенной полимерной цепочки в первом приближении может быть аппроксимирована статсуммой мысленно выделенного фрагмента из  $N$  звеньев **бесконечной** цепочки. Если не интересоваться граничными эффектами, то такая замена конечной цепочки фрагментом бесконечной является оправданной. Целью этого параграфа является нахождение среднего числа состояний узла бесконечной цепочки.

Заметим, что бесконечная цепочка как и полинговский лед принадлежит к классу систем ЖПЗ. Действительно, все состояния цепочки, в которых имеются самопересечения и наложения звеньев, запрещены, остальные состояния разрешены и равновероятны. Поэтому для решения задачи мы можем воспользоваться формулами (1)...(9).

Выберем начальное (нулевое) звено и направление вдоль бесконечной цепочки. Это позволит пронумеровать все ее звенья ( $-\infty < N < \infty$ ). Как сказано выше, при выборе направления вдоль цепочки, мы различаем начало и конец каждого звена. Единичный вектор, направленный вдоль звена (т.е. соединяющий его начало и конец на решетке с единичной длиной ребра), в дальнейшем мы будем называть состоянием звена. На трехмерной решетке звено может находиться в шести состояниях:  $\vec{\sigma}_i = \vec{n}_x, \vec{n}_{-x}, \vec{n}_y, \vec{n}_{-y}, \vec{n}_z, \vec{n}_{-z}$  (на двумерной – в четырех).

Отсутствие самопересечения молекулы означает, что для произвольного числа любых последовательных звеньев сумма векторов  $\vec{\sigma}_i$ , где не равна нулю. Запишем это правила запрета в терминах состояний звеньев цепочки  $\vec{\sigma}_i$ .

$$\vec{\sigma}_i + \vec{\sigma}_{i+1} \neq 0, \quad (19,а)$$

$$\vec{\sigma}_i + \vec{\sigma}_{i+1} + \vec{\sigma}_{i+2} + \vec{\sigma}_{i+3} \neq 0, \quad (19,б)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\sum_{i=0}^{2k-1} \vec{\sigma}_{i+i} \neq 0. \quad (19,в)$$

Эти неравенства должны выполняться при любых значениях  $i, i \in Z$  и  $k \in N$ .

Рассмотрим расчет энтропии системы с учетом неравенств (19), которые непосредственно определяют число разрешенных состояний в  $k$ -м приближении. Поскольку нечетное число звеньев не могут образовывать замкнутый контур, приближения с нечетными номерами  $k = 1, 3, 5, \dots$  должны давать худшие результаты, чем с четными, и поэтому в дальнейшем рассматриваться не будут (кроме  $k = 1$ ). Нетрудно видеть, что в  $2k$ - приближении из бесконечного числа неравенств возможно учесть только первые  $k$ . Однако исключение петель малого периметра (т.е. соответствующих малым  $k$  в формулах (19)) наиболее существенно при переходе от гауссовой случайной цепочки к цепочки без пересечений, так как большие петли в ней встречаются редко.

1. **Одночастичное приближение.** В одночастичном приближении  $P_1 = 6$ , соответственно  $\rho_1^{(1)} = 1/6$ . Применяя формулу (3), получаем:

$$S^{(1)} = -\ln \frac{1}{6} = \ln 6.$$

Среднее число состояний в расчете на узел, как и следовало ожидать, совпадает с полным числом состояний:

$$z^{(1)} = e^{S^{(1)}} = 6.$$

2. **Двухчастичное приближение.** В этом приближении уже можно учесть запрет на наложение звеньев, представленный формулой (19а). Например, в согласии с (19а) состояния  $\vec{\sigma}_z$  и  $\vec{\sigma}_{-z}$  для двух последовательных звеньев запрещены. Таким образом, из полного числа  $6 \times 6$

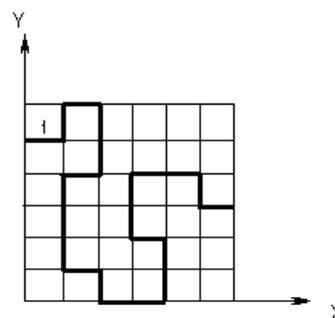


Рисунок 3 – Один из возможных вариантов фрагмента полимерной цепочки без самопересечений на плоской квадратной решетке.

Состояния звеньев:  $\vec{\sigma}_1 = \vec{n}_x; \vec{\sigma}_2 = \vec{n}_y; \vec{\sigma}_3 = \vec{n}_x$  и т.д.

состояний двух соседних звеньев разрешенными являются только 30:  $P_2 = 30$ . Это означает:

$$\rho_2^{(2)}(\bar{\sigma}_{11}, \bar{\sigma}_2) = \begin{cases} 1/30 & \text{— для разрешенных состояний,} \\ 0, & \text{— для запрещенных состояний.} \end{cases} \quad (20)$$

Что касается одночастичной вероятности, то в силу симметрии задачи она равна  $1/6$  в любом приближении. Учитывая, что число пар ближайших молекул равно их числу, а также учитывая правила редукции, получим:

$$S^{(2)} = \tilde{S}_2^{(2)} - \tilde{S}_1^{(2)}. \quad (21)$$

Подставляя значения функций распределения, получим:

$$S^{(2)} = \ln 30 - \ln 6 = \ln 5, \quad z^{(2)} = e^{S^{(2)}} = 5.$$

Таким образом, среднее число состояний в двухчастичном приближении равно 5.

**3. Четырехчастичное приближение.** Исключая из  $6^4$  состояний четырех звеньев запрещенные из-за: а) наложения соседних звеньев; 2) образования замкнутой петли – квадрата получим, что число разрешенных состояний четырех последовательных звеньев равно  $P_4 = 6 \cdot 121 = 726$ . Соответственно:

$$\rho_4^{(4)}(\bar{\sigma}_{11}, \bar{\sigma}_2) = \begin{cases} 1/726 & \text{— для разрешенных состояний,} \\ 0 & \text{— для запрещенных состояний.} \end{cases} \quad (22)$$

Преобразование формулы для  $S^{(k)}$  с учетом правил редукции для случая цепочки приводит к простому соотношению:

$$S^{(k)} = \tilde{S}_k^{(k)} - \tilde{S}_{k-1}^{(k)}. \quad (23)$$

(Здесь использованы те же обозначения, что и в формулах (15)), т.е.

$$S^{(4)} = \tilde{S}_4^{(4)} - \tilde{S}_3^{(4)},$$

где

$$\tilde{S}_3^{(4)} = - \sum_{\bar{\sigma}_1} \sum_{\bar{\sigma}_2} \sum_{\bar{\sigma}_3} \rho_3^{(4)}(\bar{\sigma}_1, \bar{\sigma}_2, \bar{\sigma}_3) \cdot \ln \rho_3^{(4)}(\bar{\sigma}_1, \bar{\sigma}_2, \bar{\sigma}_3). \quad (24)$$

Хотя четырехчастичная функция распределения  $\rho_4^{(4)}(\dots)$  имеет тривиальный вид (см. (22)), состояния трех последовательных звеньев неэквивалентны, а соответствующие вероятности не одинаковы. Состояния, из которых можем получить замкнутую петлю добавлением одного дополнительного звена менее вероятны по сравнению с более «распрявленными». Более точно: 24 из 150 разрешенных состояний тройки звеньев имеют вероятность  $f_3^{(4)} = 8/(2 \cdot 726)$ , остальные 126 состояний имеют вероятность  $f_3^{(4)} = 10/(2 \cdot 726)$ ,  $(24 \cdot 8/(2 \cdot 726) + 126 \cdot 10/(2 \cdot 726) = 1)$ . Нетрудно, используя (22)...(24), получить значение энтропии и среднего числа состояний в четырехчастичном приближении:

$$S^{(4)} = \ln 726 - \left[ \frac{24 \cdot 4}{726} \ln \frac{4}{726} + \frac{126 \cdot 5}{726} \ln \frac{5}{726} \right] \approx 1,5800, \quad z^{(4)} = \exp(1,5800) = 4,856.$$

Полученное значение существенно ближе к значению, полученному Де Женом [4] в рамках скейлинговой теории критических явлений:  $S^{DG} = 4,68$ , чем  $S^{(2)} = 5$ .

**4. Шестичастичное приближение.** Из  $6 \times 5^5$  состояний шести последовательных звеньев, для которых отсутствуют наложения, следует исключить состояния с замкнутыми контурами – квадратами и шестиугольниками. Последние могут быть как плоскими, так трехмерными. После такого исключения остается 16926 разрешенных конфигураций. Таким образом, старшая функция распределения для разрешенных состояний равна  $\rho_6^{(6)} = 1/16926$ , а для запрещенных – нулю. Для нахождения  $S^{(6)}$  кроме шестичастичной функции распределения достаточно рассчитать только пятичастичную ФР. Из 3534 разрешенных состояний пятичастичного фрагмента в 2526 можно добавить звено в пяти допустимых состояниях, причем к любому из двух концов. Соответственно, вероятность таких состояний равна

$$\rho_5^{(6)}(\dots) = \frac{5 + 5}{2 \cdot 16926}.$$

В 672 состояниях можно добавить звено в любом из пяти состояний к одному из концов и только в четыре – к другому. Ясно, что для таких состояний функция распределения принимает значение

$$\rho_5^{(6)}(\dots) = \frac{5+4}{2 \cdot 16926}.$$

И, наконец, для 192 конфигураций правила запрета позволяют добавить шестое звено только в четырех состояниях к каждому из концов. Для таких конфигураций

$$\rho_5^{(6)}(\dots) = \frac{4+4}{2 \cdot 16926}.$$

Нетрудно рассчитать энтропию в шестичастичном приближении:

$$S^{(6)} = \ln 16926 - \left[ \frac{2526}{3534} \ln \left( \frac{10}{2 \cdot 16926} \right) + \frac{672}{3534} \ln \left( \frac{9}{2 \cdot 16926} \right) + \frac{192}{3534} \ln \left( \frac{8}{2 \cdot 16926} \right) \right] \approx 1,56987$$

и

$$z^{(6)} = e^{1,56987} \approx 4,8060.$$

Приведем значения энтропии, а также среднего число состояний в расчете на одно звено бесконечной цепочки без пересечений до 12-частичного приближения включительно. В четвертой строке для сравнения приводятся значения  $\sqrt[k]{P_k}$ , которые часто служит оценкой среднего числа состояний в расчете на звено.

$k$	2	4	6	8	10	12
$S^{(k)}$	1,6094	1,5799	1,5699	1,5652	1,5622	1,5601
$Z^{(k)}$	5	4,854	4,806	4,784	4,769	4,759
$\sqrt[k]{P_k}$	5,477	5,191	5,067	4,990	4,949	4,915

Как видим, ряд, составленный из приближенных значений  $S^{(2k)}$  монотонно убывает, однако сходимость является очень медленной. Причиной медленной сходимости является наличие дальнедействующих корреляций, которые обусловлены запретом на образование больших петель. Иными словами, бесконечное число неравенств (19) ответственно за сильные корреляции между звеньями с большой разницей в порядковых номерах. В реальных системах дальнедействующие корреляции возникают только в критической точке, в критической точке, в которой радиус корреляций обращается в бесконечность,  $R_c = \infty$ , а сумма  $\sum_{i=1}^{\infty} (\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_i)$  расходится. (Вблизи критической точки радиус корреляции остается конечным, хотя становится макроскопически большим. В такой ситуации корреляции между микроскопическими состояниями молекул также принято называть дальнедействующими). Однако в системах с жесткими правилами запрета, в частности, в тех, которые мы рассмотрели, радиус корреляции равен бесконечности и корреляционные функции, а также такие величины, как средний квадрат длины фрагмента испытывают критическое поведение. Анализ этого поведения, построение рядов для энтропии с улучшенной сходимостью и нахождение критических индексов составит предмет отдельной работы.

### Литература

1. Локотш Т.В., Горун О.М. О природе вкладов в энтропию полинговского льда. – Физика низких температур, 2003. – Т. 29. – № 2. – С. 179-188.
2. Булавін Л.А., Локотш Т.В., Маломуж М.П. Модель полімерного розчину Флорі-Хаггінса: нова версія самоузгодженого наближення середнього поля // Вісник Київського університету. – 2003. – Вип. 3. – С. 303-314.
3. Lishchuk S.V., Lokotsh T.V., Malomuzh N.P. Regularities of H-bonds network for two dimensional lattice model // Journal of the Chemical Physics. – 2005. – V. 123. – N 1. – P. 123-133.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
5. Lieb E. Residual entropy of square ice // Physical Review – 1967. – V. 162. – P. 162 – 172.
6. Рюэль Д. Статистическая механика: строгие результаты. – М.: Мир, 1971. – 264 с.