

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Точно решаемая модель, демонстрирующая фазовые переходы первого и второго рода

Л.И. Клушин, А.М. Скворцов, А.А. Горбунов

На конкретной микроскопической модели продемонстрирована возможность точного аналитического описания фазовых переходов первого и второго рода. Результаты, полученные на основе точного расчета статистической суммы, сопоставлены с подходами Ландау и Янга – Ли. Моделью служила адсорбированная полимерная цепь с внешней силой, приложенной к концу цепи. Для этой модели рассчитана точная статистическая сумма как функция параметра адсорбционных взаимодействий и величины внешней силы при любом числе звеньев цепи N . В термодинамическом пределе рассматриваемая система обладает одной изотропной и двумя анизотропными, упорядоченными фазами, которые характеризуются двумя параметрами порядка. Между этими фазами осуществляются фазовые переходы первого и второго рода и имеется бикритическая точка. Получены точные выражения для свободной энергии Ландау как функции каждого из параметров порядка. В окрестности бикритической точки такая зависимость получена от двух параметров порядка одновременно. Найдено точное аналитическое выражение для распределения комплексных нулей статистической суммы при фазовых переходах первого и второго рода. Проверены скейлинговые предположения о функциональных зависимостях свободной энергии и положения комплексных нулей от числа частиц N в системе.

PACS numbers: 05.70.Fh, 64.60.-i, 64.70.-p

Содержание

1. Введение (719).
2. Модель, статистическая сумма (721).
3. Адсорбция при наличии внешней силы, приложенной к концу цепи (721).
4. Параметры порядка (721).
5. Фазовая диаграмма (721).
6. Свойства симметрии (723).
7. Эффекты, связанные с конечностью системы (724).
8. Описания с точки зрения теории Ландау (725).
 - 8.1. Переходы второго рода. 8.2. Переходы первого рода.
9. Совместное распределение по двум параметрам порядка вблизи бикритической точки (726).
10. Комплексные нули статистической суммы (727).

11. Склеивающий анализ комплексных нулей статистической суммы (728).

12. Заключение (729).

Список литературы (729).

1. Введение

В научной литературе долгое время дискутировался вопрос о том, применима ли статистическая механика к описанию фазовых переходов [1]. Многие авторы полагали, что описать фазовый переход можно лишь путем вычисления свободных энергий Гиббса каждой отдельной фазы. При этом для расчета свободной энергии каждой фазы может потребоваться своя модель. Затем эти свободные энергии надо сравнить и определить, какая из фаз реализуется как равновесная, а какая может существовать как метастабильная. Работа Онзагера [2] показала, что фазовые переходы можно получить из точного выражения единой статистической суммы системы без каких-либо дополнительных условий.

Большой успех в теоретическом исследовании фазовых переходов принесло изучение точно решаемых моделей, которые обладают нетривиальным поведением, претерпевая фазовые переходы первого или второго рода, и в то же время позволяют получить точную статистическую сумму системы [3]. Такие модели обычно не допускают непосредственного сравнения с экспериментом, однако они полезны для понимания физики фазовых переходов. К настоящему времени точно решаемые

Л.И. Клушин. Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия
Тел. (812) 534-72-21

А.М. Скворцов. Химико-фармацевтическая академия, 197376 Санкт-Петербург, ул. проф. Попова 14, Россия
Тел. (812) 234-11-38

E-mail: scvorts @ niif.spb.su

А.А. Горбунов. Институт особо чистых биопрепаратов, 197110 Санкт-Петербург, Пудожская ул. 7, Россия
Тел. (812) 247-83-74

E-mail: zero@aag.usr.hpb.spb.ru

Статья поступила 10 июля 1997 г.,
после доработки 5 февраля 1998 г.

мых моделей получено удивительно мало, несмотря на огромные усилия, затраченные в этой области.

Большинство моделей описывает частицы или спины, находящиеся в узлах некоторой решетки. Каждый спин изображается D -мерным вектором. Для одномерных систем и взаимодействия спинов с ближайшими соседями задача решена при любых D и показано, что при конечных температурах система не имеет фазовых переходов [4] (фазовый переход возникает только в модели Каца [5] при бесконечно слабых силах с бесконечным радиусом взаимодействия). В случае $D \rightarrow \infty$ задача решена точно при наличии произвольного магнитного поля и с учетом взаимодействия ближайших соседей либо дальнедействующих сил [6] (эта задача эквивалентна так называемой сферической модели [7]). Для $D = 1$ на двумерной решетке со взаимодействием ближайших соседей и в отсутствие магнитного поля (двумерная задача Изинга) решение было получено Онзаггером [2]. Точные решения получены также для двумерных решеточных моделей сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков [8]. Все эти модели имеют точные решения только в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ (N — число частиц в системе).

К перечисленным моделям можно добавить ряд моделей из физики полимеров. В отличие от низкомолекулярных систем, в полимерной молекуле частицы связаны в линейную цепь (так называемый эффект "линейной памяти" [9]). Даже одну полимерную цепь можно рассматривать как отдельную термодинамическую систему, если число мономерных единиц достаточно велико [10]. Для линейной цепи, способной к образованию двумерной складчатой β -структуры, Цванциг и Лауритцен [11] получили точное решение, описывающее фазовый переход второго рода из беспорядочно сложенной структуры в упорядоченную, регулярную. Дальнейшие модификации этой модели, учитывающие возможность клубковых состояний в такой системе, рассматривались в работе [12]. Другой класс моделей связан с описанием плавления ДНК [13] и с адсорбцией идеальной цепи на поверхностях разной геометрии — плоской [14–16] или сферической [17].

Помимо точно решаемых моделей, существует несколько общих подходов к описанию фазовых переходов. Первый подход был предложен Л.Д. Ландау в 1937 г. [4]. Идея Ландау состояла в предположении об аналитичности зависимости неравновесной свободной энергии системы от так называемого параметра порядка системы. Вблизи точки фазового перехода, в которой параметр порядка обращается в нуль, свободная энергия разлагается в ряд по степеням параметра порядка, что позволяет построить термодинамику системы. Позднее было показано, что теория Ландау эквивалентна приближению среднего поля. Учет локальных флуктуаций параметра порядка позволил построить флуктуационную теорию фазовых переходов второго рода [18]. Отметим, что функциональная форма свободной энергии Ландау всегда постулировалась, а не вычислялась точно для какой-либо конкретной модели (во всяком случае мы не знаем таких примеров).

Другой способ описания фазовых переходов был предложен Янгом и Ли в 1952 г. [19] и основан на исследовании комплексных нулей статистической суммы. Если в системе возможен фазовый переход, то в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ их положение на

комплексной плоскости бесконечно близко приближается к вещественной оси. Существует феноменологический подход, связывающий критический индекс и амплитуду теплоемкости при различных фазовых переходах с распределением комплексных нулей [20], а также скейлинговые предсказания для этих распределений [21]. Являясь математически строгой, теория Янга–Ли не приводит к более простому рецепту решения задачи, поскольку получить распределение нулей не легче, чем найти точное выражение для статистической суммы. Практически, для каждой конкретной модели распределение нулей рассчитывали численно для некоторого определенного числа частиц в системе N , а затем проводили процедуру экстраполяции к бесконечно большому N [22].

Соотношение между различными подходами при описании фазовых переходов ранее никогда не было продемонстрировано для одной и той же микроскопической модели. Стремление восполнить этот пробел и послужило причиной появления настоящей статьи.

Мы рассмотрим модель адсорбированной полимерной цепи во внешнем поле и получим точное аналитическое выражение для ее статистической суммы. Оказывается, что рассматриваемая система обладает в термодинамическом пределе одной изотропной и двумя анизотропными, упорядоченными фазами, характеризующимися двумя параметрами порядка. Между этими фазами возможны фазовые переходы первого и второго рода и имеется бикритическая точка.

Мы получим точные выражения для свободной энергии Ландау как функции каждого из параметров порядка. В окрестности бикритической точки удастся получить свободную энергию как совместную функцию двух независимых параметров порядка. Мы найдем асимптотически точное аналитическое выражение для распределения комплексных нулей статистической суммы при фазовых переходах первого и второго рода. Для исследуемой модели точное аналитическое выражение для статистической суммы удастся получить не только в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, но и при конечных N . Благодаря этому становится возможным проверить скейлинговые предположения о функциональных зависимостях свободной энергии и положения комплексных нулей от числа частиц N в системе. Кроме того можно аналитически проследить переход от "больших" термодинамических систем к "малым" и исследовать проявление эффектов конечности системы при фазовых переходах первого и второго рода.

Нам представляется, что основное достоинство рассматриваемой модели заключается не в получении новых неожиданных результатов в области физики фазовых переходов — для этого модель слишком проста (фазовые переходы второго рода в ней оказываются типа среднестатистических). Интерес заключается и не в сопоставлении теории с экспериментом — для полимерных систем такое сопоставление проводят, используя гораздо более реалистичные модели [23]. Цель статьи — продемонстрировать возможность точного аналитического описания фазовых переходов первого и второго рода на конкретной модели, используя различные подходы и методы теории критических явлений. Возможность аналитически проследить возникновение фазовых переходов и рассмотреть влияние эффектов конечности системы, пользуясь различными методами статистической

физики, в рамках одной и той же микроскопической модели представляется полезной и с точки зрения методики преподавания статистической физики, поскольку фазовые переходы составляют один из центральных и интереснейших разделов этой науки.

2. Модель, статистическая сумма

Моделью служит идеальная гауссова цепь, состоящая из N сегментов и прикрепленная одним своим концом к плоской поверхности, благодаря чему трансляционная энтропия цепи как целого равна нулю. Адсорбционные силы взаимодействия между сегментами цепи и плоскостью являются короткодействующими. Мы будем интересоваться только случайными блужданиями в направлении нормали, т.е. Z -оси (блуждания в $X-Y$ плоскости не ограничены и поэтому описываются обычными гауссовыми функциями). Для модели непрерывной гауссовой цепи, последний N -й сегмент которой находится на расстоянии z от плоскости, статистическая сумма $P(z|N)$ в отсутствие внешней силы удовлетворяет дифференциальному уравнению [24]

$$\frac{\partial}{\partial N} P(z|N) - \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial z^2} P(z|N) = 0 \quad (1)$$

с начальным условием $P(z|0) = \delta(z)$, учитывающим, что один конец цепи прикреплен к плоскости $z = 0$. Нетрудно видеть, что уравнение (1) представляет собой уравнение Шрёдингера при $\hbar = 1$, $t = iN$ для функции Грина, описывающей квантовую частицу массой $3/l^2$, первоначально находящуюся на плоскости. В последующем изложении будем полагать длину сегмента $l = 1$, а все энергетические характеристики выражать в единицах kT .

Короткодействующее взаимодействие между звеньями цепи и плоскостью описывают граничным условием [25]

$$\frac{1}{P(z|N)} \frac{\partial}{\partial z} P(z|N) \Big|_{z=0} = -c, \quad (2)$$

аналогичным условием для уравнения Шрёдингера в присутствии дельта-образного псевдопотенциала. С математической точки зрения адсорбция макромолекулы отвечает наличию основного состояния в соответствующей квантовомеханической задаче. При $c > 0$ макромолекула стремится выложиться на плоскости, при $c < 0$ она десорбируется. Значение $c = 0$ отвечает так называемым критическим условиям адсорбции. Более подробно физический смысл параметра c обсуждается в работе [26].

Уравнения (1), (2) используют также для описания диффузии нейтронов в ограниченном полупространстве при поглощении ($c < 0$) или порождении ($c = 0$) частиц на границе [27]. Критическое условие ($c = 0$) отвечает отражению нейтронов от границы раздела.

Решение уравнений (1), (2) было получено впервые в работе [28] (см. также [15]) и выражается в терминах безразмерных параметров $\tilde{z} = z/(2R)$, $\tilde{c} = cR$, где $R = (N/6)^{1/2}$ — радиус инерции идеальной полимерной цепи в свободном объеме:

$$P(\tilde{z}|\tilde{c}) = (\pi R^2)^{-1/2} \exp(-\tilde{z}^2) [1 + \pi^{1/2} \tilde{c} Y(\tilde{z} - \tilde{c})]. \quad (3)$$

Здесь $Y(t) = \exp(t^2) \operatorname{erfc}(t)$, а $\operatorname{erfc}(t)$ — дополнительная функция ошибок.

3. Адсорбция при наличии внешней силы, приложенной к концу цепи

Если к свободному концу гауссовой цепи приложена постоянная внешняя сила f , то статистический вес всех траекторий, оканчивающихся на одной и той же высоте z , равен $P(\tilde{z}|\tilde{c}) \exp(fz)$. Положительные значения f соответствуют силам, отрывающим полимерную цепь от плоскости, а отрицательные f — силам, прижимающим конец цепи. Вводя безразмерную переменную $\tilde{f} = fR$, получаем

$$P(\tilde{z}|\tilde{c}, \tilde{f}) = (\pi R^2)^{-1/2} \exp[\tilde{f}^2 - (\tilde{z} - \tilde{f})^2] \times [1 + \pi^{1/2} \tilde{c} Y(\tilde{z} - \tilde{c})]. \quad (4)$$

После интегрирования по всем положениям свободного конца получаем статистическую сумму для адсорбирующейся полимерной цепи во внешнем поле [15]:

$$Q(\tilde{c}, \tilde{f}) = \frac{\tilde{c} Y(-\tilde{c}) - \tilde{f} Y(-\tilde{f})}{(\tilde{c} - \tilde{f})}. \quad (5)$$

4. Параметры порядка

В теориях адсорбции средняя доля адсорбированных звеньев $\langle \theta \rangle = \langle m \rangle / N = -N^{-1} \partial \ln Q / \partial c$ обычно играет роль параметра порядка [14, 15]. Для цепи в адсорбированном состоянии эта доля звеньев конечна и не зависит от N . Для десорбированной цепи и для цепи, оторванной от плоскости внешней силой, $\langle \theta \rangle \sim N^{-1}$.

При адсорбции цепи во внешнем поле естественно ввести еще один параметр порядка — среднюю степень вытянутости цепи $\langle \zeta \rangle = \langle z \rangle / N = -N^{-1} \partial \ln Q / \partial f$ в направлении действия силы, т.е. перпендикулярно плоскости. Для цепи в адсорбированном состоянии степень вытянутости пренебрежимо мала, а для оторванной цепи — порядка единицы.

Пользуясь формулой (5), легко получить выражения для величин $\langle m \rangle / R$ и $\langle z \rangle / R$, связанных непосредственно с параметрами порядка:

$$\frac{\langle m \rangle}{R} = \langle \theta \rangle \sqrt{6N} = \frac{(2\tilde{c}^2 + 1) Y(-\tilde{c}) + (2/\sqrt{\pi}) \tilde{c}}{\tilde{c} Y(-\tilde{c}) - \tilde{f} Y(-\tilde{f})} - \frac{1}{\tilde{c} - \tilde{f}}, \quad (6)$$

$$\frac{\langle z \rangle}{R} = \langle \zeta \rangle \sqrt{6N} = \frac{(2\tilde{f}^2 + 1) Y(-\tilde{f}) + (2/\sqrt{\pi}) \tilde{f}}{\tilde{f} Y(-\tilde{f}) - \tilde{c} Y(-\tilde{c})} - \frac{1}{\tilde{f} - \tilde{c}}. \quad (7)$$

В отсутствие внешней силы (при $f = 0$) из формул (6), (7) следуют известные выражения:

$$\frac{\langle m \rangle}{R} = 2\tilde{c} + \frac{2}{\sqrt{\pi} Y(-\tilde{c})}, \quad (8)$$

$$\frac{\langle z \rangle}{R} = \frac{1}{\tilde{c}} - \frac{1}{\tilde{c} Y(-\tilde{c})}. \quad (9)$$

5. Фазовая диаграмма

Для асимптотически длинной полимерной цепи $N \rightarrow \infty$ можно говорить о ее фазовых состояниях. Эти состояния удобно представить в виде фазовой диаграммы (рис. 1).

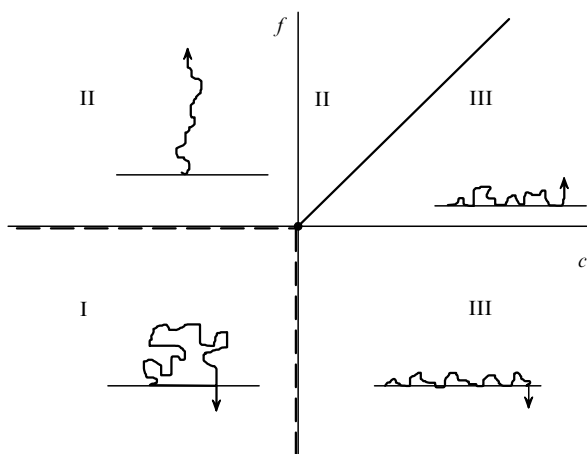


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы и типичные конформации цепи, соответствующие каждой фазе: I — "изотропная" фаза; II — "растянутая" фаза; III — "адсорбированная" фаза.

Движение вверх по диаграмме соответствует увеличению отрывающей силы, вниз — придавливанию конца цепи к плоскости. Движение направо отвечает увеличению адсорбционных взаимодействий, налево — увеличению отталкивания между сегментами цепи и плоскостью. Три различных области на диаграмме соответствуют "изотропной" фазе ($\langle \theta \rangle = \langle \zeta \rangle = 0$), "растянутой" фазе ($\langle \theta \rangle = 0$ и $\langle \zeta \rangle > 0$) и "адсорбированной" фазе ($\langle \theta \rangle > 0$ и $\langle \zeta \rangle = 0$). Штриховыми линиями отмечены фазовые переходы второго рода, сплошной линией — переходы первого рода; пересечение этих линий образует бикритическую точку $c = f = 0$. В каждой части диаграммы показаны типичные конформации цепи.

Приближенные выражения для параметров порядка при движении по горизонтали в различных областях диаграммы приведены в таблице.

Таблица

	$\langle \theta \rangle$	$\langle \zeta \rangle$
$f > 0$	$[N(f - c)]^{-1}$ $\frac{f}{6} \left[1 + \frac{Nf(c - f)}{18} \right]$ $\frac{c}{3} \left[1 - \frac{3f}{N(c - f)c^2} \right]$	$\frac{f}{3} \left[1 - \frac{3c}{N(f - c)f^2} \right], \quad -c \gg 1$ $\frac{f}{6} \left[1 + \frac{Nf(f - c)}{18} \right], \quad c \ll 1$ $[N(c - f)]^{-1}, \quad c \gg 1$
$f = 0$	$(Nc)^{-1}$ $\left(\frac{2}{3\pi N} \right)^{1/2} [1 + (\pi - 2)(6\pi)^{-1/2} N^{1/2} c]$ $\frac{c}{3}$	$\left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/2}, \quad -c \gg 1$ $\left(\frac{2}{3\pi N} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{4 - \pi}{2} (6\pi)^{-1/2} N^{1/2} c \right], \quad c \ll 1$ $(Nc)^{-1}, \quad c \gg 1$
$f < 0$	$(Nc)^{-1} \left[1 - \left(\frac{c}{f} \right)^2 \right]$ $\left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/2} \left(1 + \sqrt{\frac{\pi}{6}} N^{1/2} c \right)$ $\frac{1}{3} c \left[1 + \frac{(f - c)}{N f c^2} \right]$	$2(N f)^{-1}, \quad -c \gg 1$ $(N f)^{-1}, \quad c \ll 1$ $[N(c + f)]^{-1}, \quad c \gg 1$

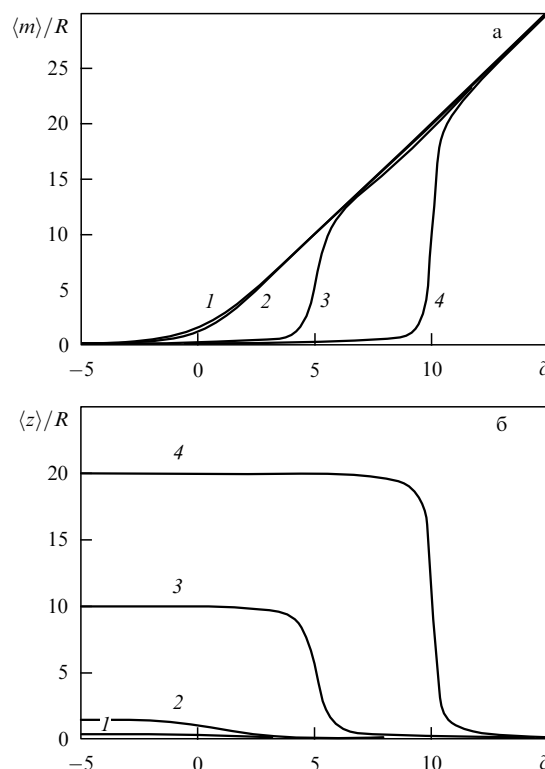


Рис. 2. Зависимость приведенного среднего числа контактов $\langle m \rangle / R = \langle m \rangle (N/6)^{-1/2}$ полимерной цепи с плоскостью (а) и приведенной средней высоты $\langle z \rangle / R = \langle z \rangle (N/6)^{-1/2}$ свободного конца цепи (б) от приведенного параметра адсорбционных взаимодействий $\tilde{c} = cR$ при различных значениях приведенной внешней силы $\tilde{f} = fR$, действующей на свободный конец цепи: -5 (кривые 1); 0 (2); 5 (3) и 10 (4).

На рисунке 2а, б представлены зависимости $\langle m \rangle / R$ и $\langle z \rangle / R$ от $\tilde{c} = cR$ при нескольких фиксированных значениях \tilde{f} . Кривые 1 отвечают движению по горизонтали в

нижней части фазовой диаграммы (при наличии силы, прижимающей свободный конец цепи к плоскости). Кривые 2 описывают движение по горизонтали через бикритическую точку (в отсутствие внешней силы), а кривые 3, 4 соответствуют движению в верхней части диаграммы при наличии отрывающей силы.

На рисунке 3а–г приведены зависимости средних параметров порядка — доли адсорбированных звеньев цепи $\langle \theta \rangle$ и степени вытянутости цепи $\langle \zeta \rangle$ от величины адсорбционных взаимодействий c при разных N . Рисунок 3а, б отвечает случаю фазовых переходов второго рода, когда внешняя сила отсутствует ($f = 0$) и движение по диаграмме происходит через бикритическую точку. Как видно, по мере увеличения числа звеньев N параметр порядка $\langle \theta \rangle$ приобретает излом, что характерно для фазовых переходов второго рода. Второй параметр порядка $\langle \zeta \rangle$ отличен от нуля только для цепей конечной длины. Рисунок 3в, г соответствует фазовому переходу первого рода, когда действует отрывающая сила $f = 0,2$. В этом случае оба параметра порядка $\langle \theta \rangle$ и $\langle \zeta \rangle$ для асимптотически длинной цепи меняются скачком в точке перехода $c = f = 0,2$.

6. Свойства симметрии

Статистическая сумма (5) симметрична относительно адсорбционного параметра \tilde{c} и приведенной внешней силы \tilde{f} . Поэтому можно сказать, что в определенном

смысле адсорбция эквивалентна воздействию внешней силы [16]. Как видно из формул (6), (7), среднее число адсорбированных сегментов $\langle m(c|f) \rangle$ описывается такой же функциональной зависимостью, как средняя высота конца цепи $\langle z(f|c) \rangle$. Легко понять, что все остальные моменты распределений по числу контактов m и по высоте конца цепи z тоже переходят друг в друга при соответствующей замене параметров $c \leftrightarrow f$. Подобны и сами распределения. Поэтому из уравнения (4) может быть получено распределение по числу контактов $\tilde{m} = m/(2R)$:

$$P(\tilde{m}|\tilde{c}, \tilde{f}) = (\pi R^2)^{-1/2} \exp[\tilde{c}^2 - (\tilde{m} - \tilde{c})^2] \times \\ \times [1 + \pi^{1/2} \tilde{f} Y(\tilde{m} - \tilde{f})]. \quad (10)$$

Как видно из фазовой диаграммы, адсорбция идеальной цепи на плоскости в отсутствие внешних сил ($f = 0$) отвечает движению вдоль линии фазовых переходов второго рода через бикритическую точку и аналогична отрыванию цепи при критической энергии адсорбционных взаимодействий ($c = 0$). Адсорбция цепи с прижатым концом ($f < 0$) эквивалентна растяжению цепи, пришитой к инертной или отталкивающей плоскости ($c < 0$), и осуществляется как фазовый переход второго рода. Адсорбция цепи при наличии постоянно действующей отрывающей силы ($f > 0$) эквивалентна растяжению адсорбированной цепи ($c > 0$).

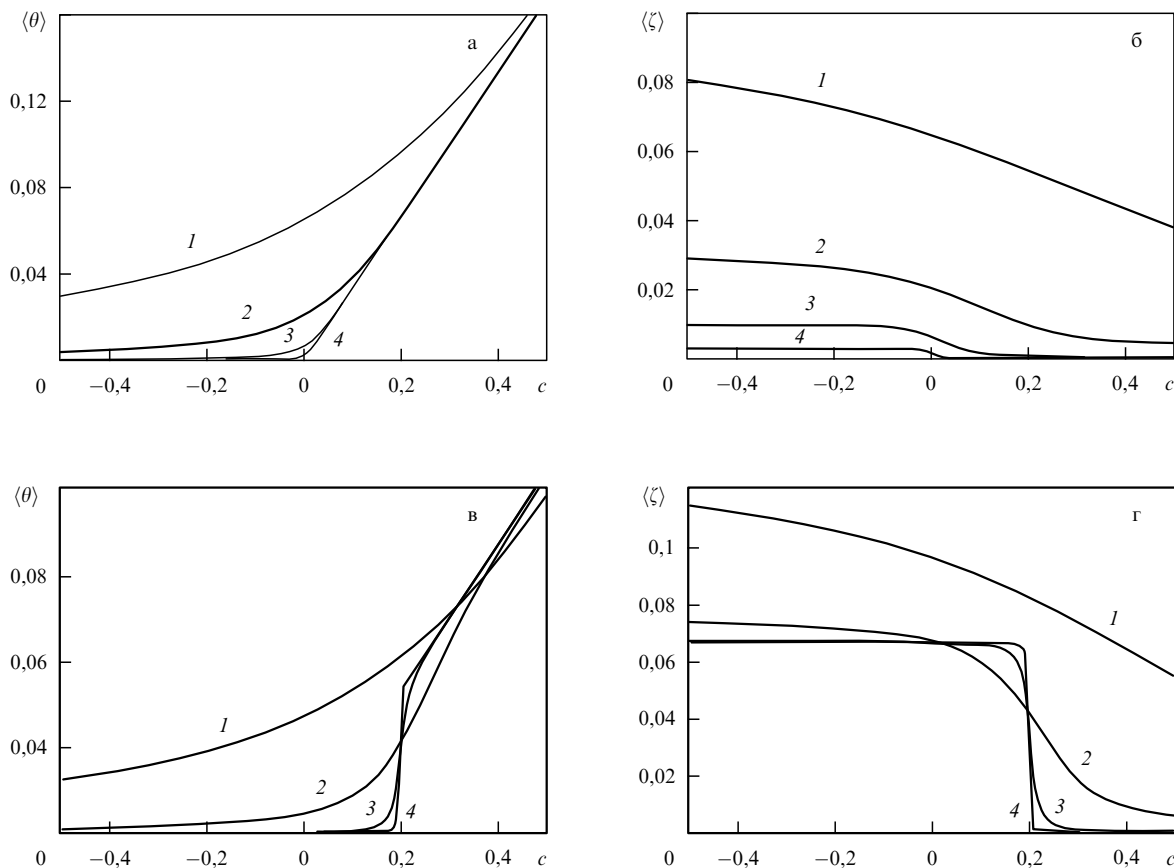


Рис. 3. Зависимость параметров порядка системы — средней доли контактов цепи с плоскостью $\langle \theta \rangle = \langle m \rangle / N$ (а, в) и средней степени вытянутости цепи $\langle \zeta \rangle = \langle z \rangle / N$ (б, г) от величины адсорбционных взаимодействий c при фазовых переходах второго рода (а, б), когда внешняя сила отсутствует ($f = 0$), и при фазовых переходах первого рода (в, г), когда приложена отрывающая сила $f = 0,2$. Число звеньев в цепи $N = 50$ (кривая 1); 5×10^2 (2); 5×10^3 (3) и 5×10^4 (4).

7. Эффекты, связанные с конечностью системы

При анализе эффектов конечности системы предполагают [29], что в окрестности фазового перехода свободная энергия системы зависит от размера системы L только в комбинации L/ξ , где $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$ — корреляционная длина, а ν — соответствующий критический индекс, и записывают свободную энергию в виде $F = F(|T - T_c|L^{1/\nu})$. Если система характеризуется числом частиц N , то используют соотношение $L \sim N^{1/d}$ и, считая, что $d\nu = 2 - \alpha$, имеют

$$F = F(|T - T_c|N^{1/(2-\alpha)}), \quad (11)$$

где α — критический индекс для теплоемкости.

Вблизи критической точки корреляционная длина ξ много больше длины элемента l и появляются два характерных режима: скейлинговый режим $L/\xi \gg 1$, при котором F является степенной функцией ее аргументов, и режим $L/\xi \ll 1$, при котором F стремится к константе. Плавный переход от одного режима к другому происходит при условии $L/\xi \sim 1$, т.е. в области

$$\Delta T \sim N^{-1/(2-\alpha)}. \quad (12)$$

Сопоставим (11), (12) с результатами, которые следуют из точной статистической суммы (5). При движении вдоль линии переходов второго рода $f = 0$ на фазовой диаграмме свободная энергия имеет вид

$$F = \text{const} + \ln(Y(-\tilde{c})). \quad (13)$$

Если же мы движемся в нижней части фазовой диаграммы, когда действует постоянная прижимающая сила, и пересекаем вертикальную линию фазовых переходов второго рода, то свободная энергия равна

$$F \cong F_0 + \ln(\tilde{c}Y(-\tilde{c}) + \pi^{-1/2}), \quad (14)$$

где регулярная часть F_0 содержит зависимость от прижимающей силы $-f$.

В обоих случаях свободная энергия является функцией скейлингового параметра $\tilde{c} = c(N/6)^{1/2}$. Значение $\tilde{c} \sim 1$ разделяет характерные режимы поведения. Сравнивая (13), (14) с формулами (11), (12) и учитывая, что $|c|$ характеризует отклонения от критической точки, видим, что переходы второго рода в нашей системе являются среднеполевыми с индексом теплоемкости $\alpha = 0$ и происходят в интервале $|c| \sim N^{-1/2}$ при пересечении вертикальной линии фазовых переходов второго рода на диаграмме (или в интервале $|f| \sim N^{-1/2}$ при пересечении горизонтальной линии). Бикритическая область имеет ширину порядка $N^{-1/2}$ в обоих направлениях фазовой диаграммы.

На рисунке 4а приведены зависимости среднего параметра порядка $\langle \theta \rangle$ от обратного числа звеньев в системе N^{-1} в отсутствие внешней силы ($f = 0$) для нескольких значений c . Пользуясь условием $\tilde{c} \sim 1$, естественно ввести характерное значение длины цепи $N^* \approx 6/c^2$, которое разделяет "короткие" и "длинные" цепи, т.е. "малые" и "большие" системы. Это характерное значение N^* отмечено на рис. 4а стрелками. Как видно из формул таблицы, при отрицательных c пара-

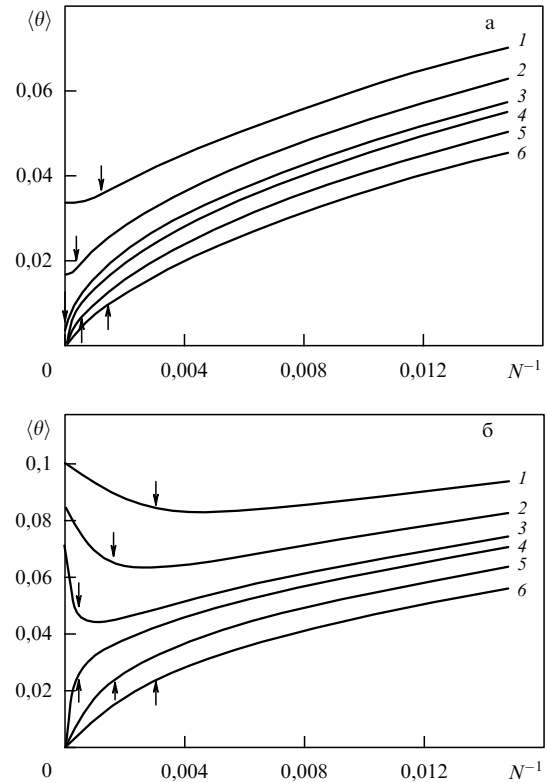


Рис. 4. Зависимость среднего параметра порядка $\langle \theta \rangle$ (средней доли адсорбционных звеньев) от обратных размеров системы N^{-1} (обратного числа звеньев в цепи) при фазовых переходах второго рода в отсутствие внешней силы (а) и фазовых переходах первого рода при действии постоянной растягивающей силы $f = 0,2$ (б). Стрелками показаны характерные размеры N^* , разделяющие "короткие" и "длинные" цепи. Отклонения от точки перехода $\Delta c = c - f$ равны 0,1 (кривая 1); 0,05 (2); 0,01 (3); -0,01 (4); -0,05 (5) и -0,1 (6).

метр порядка $\langle \theta \rangle$ для "длинных" цепей стремится к нулю по мере удлинения цепи, как N^{-1} , а при положительных цепей имеет постоянное значение $c/3$. В то же время для "коротких" цепей величина $\langle \theta \rangle \sim N^{-1/2}$ вне зависимости от того, по какую сторону от точки перехода находится система. В непосредственной близости к точке перехода $c = 0$ величина N^* неограниченно растет, вследствие чего цепи почти любой длины ведут себя, как "короткие".

Рассмотрим теперь пересечение линии фазовых переходов первого рода, когда адсорбционные силы притяжения к плоскости увеличиваются и имеется постоянная отрывающая сила f . Если мы находимся достаточно далеко от бикритической точки и $c \gg N^{-1/2}$, $f \gg N^{-1/2}$, то свободную энергию можно представить в виде

$$F = \ln \left\{ 2t \exp(t^2 + x^2) [x^{-1} \sinh(2tx) + t^{-1} \cosh(2tx)] \right\} = F_0 + \ln \left[\frac{\sinh(2tx)}{tx} \right], \quad (15)$$

где $t = (f + c)/2 \cong f$, $x = (f - c)/2$, а F_0 — слабо меняющаяся функция в окрестности перехода. Как видно, свободная энергия определяется комбинацией $tx \sim (Nf)\Delta c$, где Δc — отклонение от точки перехода $c = f$, и, следовательно, переходы первого рода характеризуются шириной $\Delta c \sim (Nf)^{-1}$, которая уменьшается по мере удаления от бикритической точки $f = c = 0$.

Поскольку при переходах первого рода критический индекс теплоемкости можно положить формально равным единице (см. раздел 10), то полученный результат согласуется с предположением (12) (скейлинговый режим).

При переходах первого рода, когда адсорбируется цепь, растянутая постоянной силой, средняя доля адсорбированных звеньев $\langle\theta\rangle$ в асимптотически длинной макромолекуле скачкообразно увеличивается в точке перехода $c=f$ от нуля до $c/3$ (см. таблицу). Для конечных N переход сглаживается (рис. 3в). Можно ввести характерный размер системы $N^* \approx 6(f\Delta c)^{-1}$, при достижении которого полимерную цепь можно считать "большой" системой, а при $N < N^*$ — "малой". На рисунке 4б приведены зависимости параметра порядка $\langle\theta\rangle$ от N^{-1} при постоянной растягивающей силе $f=0,2$ и различном удалении $\Delta c = c - f$ от точки фазового перехода. Стрелками показаны границы N^* между "большой" и "малой" системами. Видно, что если $\Delta c < 0$, то предельным значением является $\langle\theta\rangle = 0$. Если же $\Delta c > 0$, то параметр порядка стремится к конечному значению $c/3$. В "больших" системах стремление параметра порядка к своему предельному значению происходит линейно по N^{-1} , и наклон этой зависимости определяется величиной и знаком $(\Delta c)^{-1}$, т.е. удаленностью от точки перехода. В то же время для "малых" систем параметр порядка всегда порядка $N^{-1/2}$ вне зависимости от того, выше или ниже точки перехода находится система, как и при переходах второго рода. Для "малых" систем можно получить, пользуясь формулой (6), выражение

$$\langle\theta\rangle \approx \left(3\sqrt{\frac{\pi N}{6}}\right)^{-1} \left[1 + \left(3 - \frac{8}{\pi}\right)6^{-1/2}N^{1/2}c\right]. \quad (16)$$

Таким образом, при фазовых переходах первого рода линейную экстраполяцию по N^{-1} можно проводить только для "больших" систем с $N \gg N^*$, и чем ближе к точке фазового перехода находится система, тем больше граничное значение N^* .

8. Описание с точки зрения теории Ландау

8.1. Переходы второго рода

Феноменологическая теория фазовых переходов, предложенная Л.Д. Ландау [17], основана на рассмотрении свободной энергии системы F как функции параметра порядка ϕ . Вблизи точки фазового перехода второго рода F разлагается в ряд по ϕ , причем для изотропной модели разложение ведется по четным степеням ϕ :

$$F(\phi) = F_0 + A(T - T_c)\phi^2 + B\phi^4 + \dots \quad (17)$$

Коэффициенты A и B предполагаются положительными и примерно постоянными вблизи точки перехода, поэтому квадратичный член меняет знак при $T = T_c$. Минимизация по ϕ дает равновесные значения $\phi_0 = 0$ при $T > T_c$ и $\phi_0 = [A|T - T_c|/(2B)]^{1/2}$ при $T < T_c$. Теплоемкость имеет конечный скачок, равный $T_c A^2/(2B)$ в точке перехода.

Для гауссовой цепи, адсорбирующейся на плоскости, можно также рассмотреть свободную энергию, приходящуюся на сегмент, как функцию доли адсорбированных

звеньев $\theta = m/N$, считая, что этот параметр порядка может флуктуировать и не является средней величиной. Статистическая сумма цепи $P(\theta)$ в отсутствие внешней силы ($f = 0$) получается из уравнения (10):

$$P(\theta) = \left(\frac{\pi N}{6}\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{3}{2}N\theta^2 + Nc\theta\right). \quad (18)$$

Соответственно, свободная энергия $F(\theta) = -N^{-1} \ln P(\theta)$ имеет вид

$$F(\theta) = F_0 - c\theta + \frac{3}{2}\theta^2. \quad (19)$$

Уравнение (19) имеет физический смысл только для $0 \leq \theta \leq 1$, поскольку доля адсорбированных сегментов не может быть отрицательной величиной. В то же время в теории Ландау свободная энергия инвариантна относительно замены $\phi \rightarrow -\phi$ и считается аналитичной вблизи $f = 0$. Вводя новую переменную ϕ , определенную соотношением $\theta = \phi^2$, получаем симметричное изменение свободной энергии в интервале $[-1, 1]$:

$$F(\phi) = F_0 - c\phi^2 + \frac{3}{2}\phi^4. \quad (20)$$

Представленная в такой форме зависимость F от ϕ приведена на рис. 5а при нескольких значениях параметра c и полностью соответствует выражению (17) теории Ландау. Такого рода кривые приведены почти во всех учебниках по статистической физике, но в данном случае эти зависимости получены из точной статистической суммы и справедливы не только в термодинамическом пределе, но и для систем конечного размера.

Если на адсорбированную цепь действует придавливающая сила ($f < 0$), то для не слишком слабых сил $|f| \gg N^{-1/2}$ свободная энергия, как функция ϕ , имеет вид

$$F(\phi) = F_0 - c\phi^2 + \frac{3}{2}\phi^4 + \frac{1}{N} \log\left(1 + \frac{1}{3}|f|\phi^4\right) \quad (21)$$

и в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ переходит в (20).

Известно, что для низкомолекулярных систем теория Ландау оказывается неприменимой вблизи точки фазового перехода из-за сильных корреляций флуктуаций параметра порядка. Для рассматриваемой полимерной системы роль параметра порядка играет доля сорбированных сегментов или степень вытянутости цепи. В обоих случаях параметр порядка представляет собой не локальную, а "глобальную" величину, характеризующую макромолекулу как целое. Соответственно не возникает вопроса о корреляциях флуктуаций этих параметров порядка, и система всегда сохраняет среднестатистическое поведение.

Тот факт, что в выражении (20) присутствуют только два члена с ϕ^2 и ϕ^4 , объясняется упругостью гауссовой цепи. Если учитывать конечную растяжимость полимерной молекулы, то в зависимости $F(\phi)$ появятся члены более высоких порядков.

8.2. Переходы первого рода

Рассмотрим поведение свободной энергии Ландау при фазовых переходах первого рода, которые реализуются при пересечении линии $c=f$ на фазовой диаграмме. Согласно теории Ландау в этом случае свободная энергия $F(\phi)$ в некоторой области внешних параметров

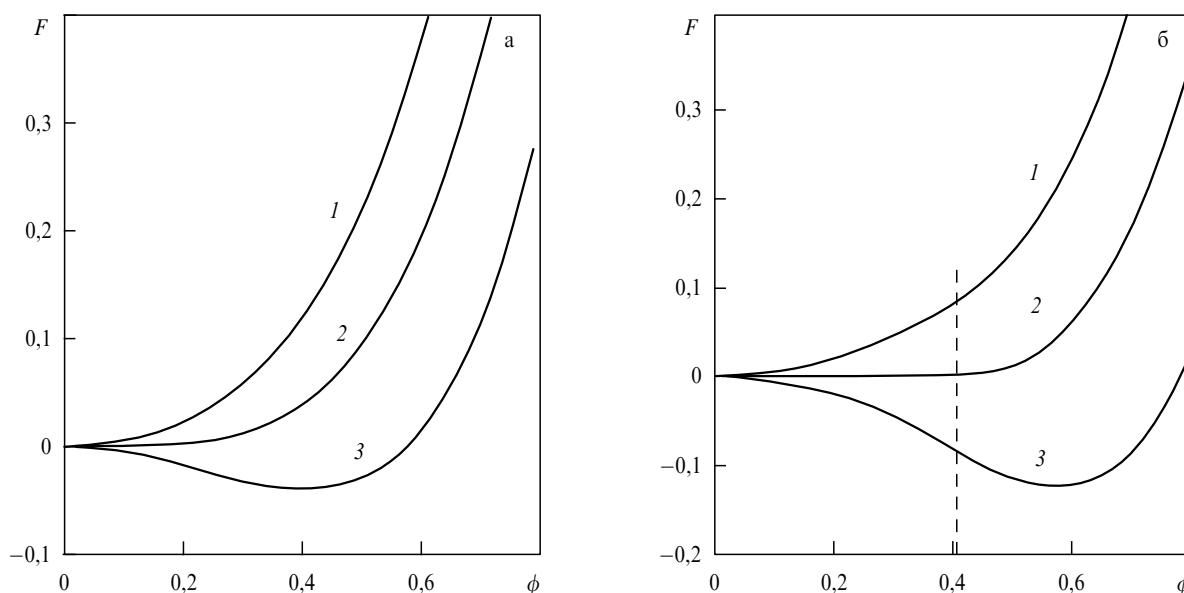


Рис. 5. Свободная энергия Ландау F , как функция параметра ϕ , полученная для полимерной цепи, совершающей фазовый переход второго рода (а) (адсорбция в отсутствие внешней силы $f = 0$) и при фазовом переходе первого рода (б) (адсорбция при наличии отрывающей силы $f = 0,5$). Штриховой линией отмечена точка сочленения аналитических ветвей функции $F(\phi)$. Значения параметра $(c-f)$, т.е. отклонение от точки перехода, равно $-0,5$ (кривая 1); 0 (2) и $0,5$ (3).

должна иметь два минимума. Наиболее глубокий минимум отвечает равновесному состоянию системы, а второй минимум — ее метастабильному состоянию. По мере изменения управляющего параметра относительная глубина этих минимумов меняется и точке фазового перехода соответствует переключение от одного минимума к другому. При фазовых переходах первого рода скачок параметра порядка совершается внезапно и не сопровождается ростом флуктуаций в предпереходной области.

В рассматриваемой полимерной модели фазовые переходы первого рода происходят несколько своеобразно. Свободная энергия Ландау получается из точной формулы (10). Однако в отличие от переходов второго рода, при положительных f и c функция $F(\phi)$ в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ становится неаналитической и состоит из двух ветвей — участка параболы и кривой четвертого порядка, которые касаются друг друга в точке $\phi^* = (f/3)^{1/2}$:

$$F(\phi) - F_0 = \begin{cases} (f-c)\phi^2, & \phi \leq \phi^*, \\ \frac{1}{6}(f^2 - c^2) + \frac{3}{2}\left(\phi^2 - \frac{c}{3}\right)^2, & \phi \geq \phi^*. \end{cases} \quad (22)$$

В точке касания вторые производные функции $F(\phi)$ терпят разрыв, однако при конечных N все особенности исчезают.

На рисунке 5б показана зависимость свободной энергии Ландау от параметра ϕ при постоянной отрывающей силе $f = 0,5$ и нескольких значениях c . Штриховой линией отмечено значение ϕ^* . В самой точке перехода $c = f$ кривая $F(\phi)$ имеет плоский участок, который определяет конечный скачок параметра порядка. Наличие этого плоского участка приводит к появлению аномальных флуктуаций в предпереходной области.

У функции $F(\phi)$ всегда имеется только один минимум и, следовательно, нет метастабильных состояний. Причина этого связана со следующими обстоятельствами. С

одной стороны, в точке перехода каждое из состояний состоит из двух частей (фаз) — растянутого хвоста цепи и адсорбированной части на плоскости. Каждое из состояний с любой долей адсорбированных звеньев равновероятно, что и соответствует плоской части. С другой стороны, активационный барьер, разделяющий адсорбированную часть от вытянутой, отсутствует (границей фаз является фактически один сегмент).

Аналогией может служить смесь жидкость–газ внутри цилиндра при постоянном давлении, равном давлению насыщенного пара. Фазово-разделенные состояния (газ и жидкость) имеют одинаковую свободную энергию при любом объеме на плоском участке вандер-ваальсовой кривой. Общая плотность системы, являющаяся "глобальным" параметром порядка, будет флуктуировать между плотностью жидкости и плотностью пара. Такой фазово-разделенной смеси отвечает бесконечная сжимаемость (в случае строго равновесных состояний).

9. Совместное распределение по двум параметрам порядка вблизи бикритической точки

Выше мы обсуждали поведение полимерной системы в терминах двух параметров порядка θ и ζ (или $\phi^2 = \theta$ и $\psi^2 = \zeta$) по отдельности. Распределения по высоте свободного конца цепи и по числу контактов по отдельности описываются уравнениями (4) и (10). Чтобы лучше понять причину появления плоского участка у зависимости $F(\phi)$ полезно рассмотреть свободную энергию Ландау, как функцию двух независимых переменных $F(\phi, \psi)$. Можно показать [30], что в окрестности бикритической точки, где $\phi \ll 1$ и $\psi \ll 1$, совместное распределение имеет вид

$$F(\phi, \psi) = -c\phi^2 - f\psi^2 + \frac{3}{2}\phi^4 + \frac{3}{2}\psi^4 + 3\phi^2\psi^2. \quad (23)$$

Если двигаться вдоль линии фазовых переходов первого рода $c = f$, пересекая фазовую диаграмму по диагонали, то свободная энергия Ландау будет функцией только одной переменной $t^2 = \phi^2 + \psi^2 = \theta + \zeta$:

$$F = -ct^2 + \frac{3}{2}t^4. \quad (24)$$

Среднее значение $\langle \theta + \zeta \rangle$, которое определяется положением минимума функции (23), ведет себя так же, как в среднестатистической теории фазовых переходов второго рода:

$$\langle \theta + \zeta \rangle = \begin{cases} 0, & c < 0, \\ \frac{c}{3}, & c > 0. \end{cases} \quad (25)$$

На линии переходов первого рода $c = f$ ($c, f > 0$) все состояния с данным средним значением $\langle \theta + \zeta \rangle = c/3$ обладают аномально большими флуктуациями по каждому из параметров порядка. Например, все состояния с любым θ в области между 0 и $c/3$ одинаково вероятны.

Отметим, что при анализе критического поведения в системе связанных полей совместное распределение свободной энергии Ландау от двух параметров порядка задают из соображений удобства и симметрии [18]. В отличие от этого, в рассматриваемой полимерной системе распределение $F(\phi, \psi)$ получается из точного вида статистической суммы.

10. Комплексные нули статистической суммы

При фазовых переходах термодинамические функции обладают сингулярностями: они сами или их производные имеют конечные или бесконечные скачки. В то же время статистическая сумма, являющаяся суммой экспонент (суммой статистических весов состояний), положительна и особенностей не имеет. Единственная возможность появления сингулярностей связана с обращением в нуль статистической суммы (или стремлением ее к нулю). Это привело Янга и Ли [19] к идее рассмотреть нули статистической суммы большого канонического ансамбля в мире комплексных чисел — как функцию комплексного химического потенциала. Позднее Фишер [1] предложил изучать распределение нулей статистической суммы канонического ансамбля в комплексной плоскости температур или $\beta = 1/(kT)$.

Янг и Ли показали, что для конечных N большая статистическая сумма имеет только комплексно-сопряженные нули и не имеет нулей на вещественной оси. Если в системе возможен фазовый переход, то по мере увеличения числа частиц комплексные нули все ближе подходят к вещественной оси и в пределе $N \rightarrow \infty$ зазор между ними и вещественной осью обращается в нуль. Теорема Янга–Ли устанавливает, что в комплексной плоскости химического потенциала эти нули лежат на окружности единичным радиусом. Для распределения нулей статистической суммы канонического ансамбля в комплексной плоскости температур эмпирически установлено, что они обычно лежат на гладких кривых и подходят к вещественной оси под некоторым углом ω .

Гроссман и Розенхауер [20] дали классификацию фазовых переходов, предполагая, что комплексные нули располагаются на некоторой линии с заданной линейной плотностью $g(y)$, где y — координата вдоль мнимой оси. Анализ основан на формуле для внутренней энергии единицы объема системы при заданном отклонении от

критической температуры $\Delta = \beta - \beta_c$:

$$E(\Delta) = 2(1 + \cot^2 \omega)^{1/2} \int_0^\infty g(y) \frac{y \cot \omega + \Delta}{(y \cot \omega + \Delta)^2 + y^2} dy. \quad (26)$$

Предположив, что плотность нулей является степенной функцией $g(y) \sim y^{1-\alpha}$, они установили следующее.

1. Если плотность $g(y)$ стремится к константе при малых y ($\alpha = 1$), то нули подходят к вещественной оси под прямым углом $\omega = \pi/2$, а энергия имеет конечный скачок $2\pi g$ при пересечении точки $\beta = \beta_c$. Очевидно, что это соответствует фазовому переходу первого рода.

2. Если плотность растет линейно с ростом y ($\alpha = 0$) и пересекает вещественную ось под углом $\omega = \pi/4$, то энергия меняется непрерывно, но теплоемкость имеет конечный скачок, что соответствует среднестатистическому фазовому переходу второго рода.

3. Если $\alpha = 0$, но $\omega > \pi/4$, или $0 < \alpha < 1$ при произвольном ω , то теплоемкость в критической точке расходится логарифмически при $\alpha = 0$ или возрастает по степенному закону $c_v \sim |\Delta|^{-\alpha}$ при остальных α . В обоих случаях величина угла ω определяет значение теплоемкости по обе стороны от перехода. Вертикальная линия $\omega = \pi/2$ отвечает симметричному переходу.

Рассматривая модель адсорбирующейся полимерной цепи, можно проверить предсказания Гроссмана и Розенхауера. При движении по фазовой диаграмме (см. рис. 1) можно непрерывно перейти от фазовых переходов первого рода к фазовым переходам второго рода, которые носят среднестатистический характер. Соответственно, комплексные нули должны сначала пересекать вещественную ось под прямым углом, а затем подходить к ней под углом $\pi/4$. В полимерной модели управляющий параметр c (или f) аналогичен обратной температуре β , а число адсорбированных сегментов (или высота свободного конца) аналогично энергии E . Проанализируем статистическую сумму $Q(c, f_0)$ в комплексной плоскости параметра c при фиксированном значении внешней силы $f = f_0$, которое может быть положительным или отрицательным, но всегда реальным.

Рассмотрим сначала распределение нулей при пересечении линии фазовых переходов первого рода ($f_0 = \text{const} > 0$). Эти нули находятся из уравнения

$$cY\left(-c\sqrt{\frac{N}{6}}\right) - f_0Y\left(-f_0\sqrt{\frac{N}{6}}\right) = 0, \quad c \neq f_0, \quad (27)$$

которое после перехода к полярным координатам $c = \rho \exp(i\chi)$ и использования асимптотических выражений для функции $Y(x)$ можно привести к виду:

$$\rho^2 \cos 2\chi + \frac{6}{N} \log \frac{\rho}{f_0} - f_0^2 = 0, \quad (28)$$

$$\chi + \frac{1}{6} \rho^2 N \sin 2\chi = 2\pi k, \quad k = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (29)$$

Линия, на которой лежат нули, при $N \rightarrow \infty$ в полярных координатах имеет вид

$$\rho^2 \cos 2\chi = f_0^2, \quad (30)$$

а в декартовых $x = \text{Re}(c)$, $y = \text{Im}(c)$:

$$x^2 - y^2 = f_0^2 \quad (31)$$

и, следовательно, является гиперболой, пересекающей реальную ось под прямым углом в точке $x = f_0$ и имеющей две асимптоты, идущие под углом $\omega = \pi/4$ к реальной оси. Из выражений (29) и (30) получается уравнение для положения нулей на гиперболе:

$$\chi + \frac{1}{6} f_0^2 N \tan 2\chi = 2\pi k, \quad k = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (32)$$

При малых χ , т.е. вблизи реальной оси

$$\chi_k = \frac{6\pi k}{3 + N f_0^2}. \quad (33)$$

Предельная плотность нулей

$$g = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{dk}{ds},$$

где $ds = \sqrt{d\rho^2 + \rho^2 d\chi^2}$, вычисляется точно из уравнений (29) и (32) и равняется

$$g(\rho) = (6\pi)^{-1} \rho. \quad (34)$$

В точке пересечения реальной оси $\rho = f_0$; $\chi = 0$ плотность нулей имеет конечное значение $g_0 = f_0/(6\pi)$, что, согласно приведенной выше классификации, отвечает фазовому переходу первого рода с конечным скачком параметра порядка $2\pi g_0 = f_0/3$ и согласуется с результатами таблицы. Считая, что на асимптотических ветвях гипербола расстояние s от точки перехода вдоль кривой приближенно равно ρ , получаем положение k -го нуля:

$$\rho_k \cong \left(\frac{12\pi k}{N} \right)^{1/2}. \quad (35)$$

При смещении на диаграмме по линии фазовых переходов первого рода к бикритической точке фокусное расстояние гипербола f_0 уменьшается и соответственно уменьшается плотность g_0 . При $f_0 = 0$ гипербола вырождается в две прямые линии, идущие под углом $\omega = \pi/4$ к реальной оси. Предельная плотность нулей становится равной $g(|c|) = (6\pi)^{-1} |c|$, что согласно классификации [20] отвечает среднеполовому фазовому переходу второго рода с конечным скачком параметра порядка $2\pi(6\pi)^{-1} = 1/3$, где $(6\pi)^{-1}$ — коэффициент в уравнении (34). Этот результат получается и из непосредственного дифференцирования свободной энергии. По мере удаления от бикритической точки по линиям фазовых переходов второго рода ни расположение нулей, ни их плотность не меняются: $\omega = \pi/4$, $g(\rho) = (6\pi)^{-1} \rho$.

На рисунке 6 представлено положение нескольких комплексных нулей статистической суммы (5), рассчитанных численно при $N = 100$ и $N = 500$ при фазовых переходах первого рода, когда полимерная цепь адсорбируется при постоянной растягивающей силе $f = 0,2$ или $f = 0,5$. Видно, что нули располагаются на гиперболах и подходят к вещественной оси тем ближе, чем больше число звеньев N .

Положение нулей при переходах второго рода показано на рис. 7. Приведены два случая: когда внешняя сила отсутствует ($f = 0$) и когда она прижимает свободный конец цепи к плоскости ($f = -0,2$). В обоих случаях по мере увеличения N нули стремятся расположиться на прямых линиях под углом $\pi/4$ и приближаются к точке

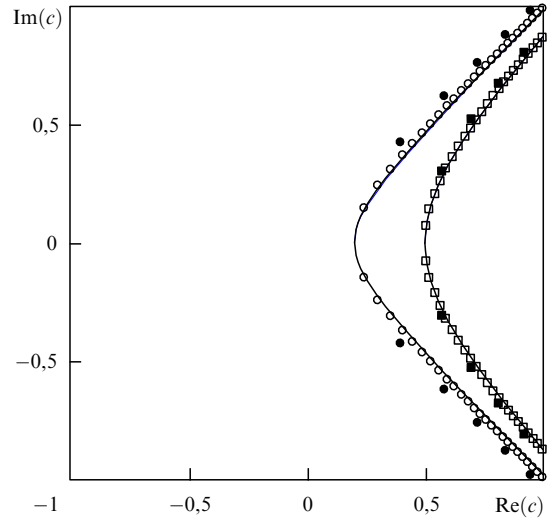


Рис. 6. Распределение нулей статистической суммы в комплексной плоскости параметра адсорбционных взаимодействий c при фазовых переходах первого рода (адсорбция при наличии отрывающей силы) при $f = 0,2$ (\circ , \bullet) и $f = 0,5$ (\square , \blacksquare). Черные символы отвечают $N = 100$; светлые — $N = 500$. Сплошные линии — гипербола, рассчитанные по уравнению (31).

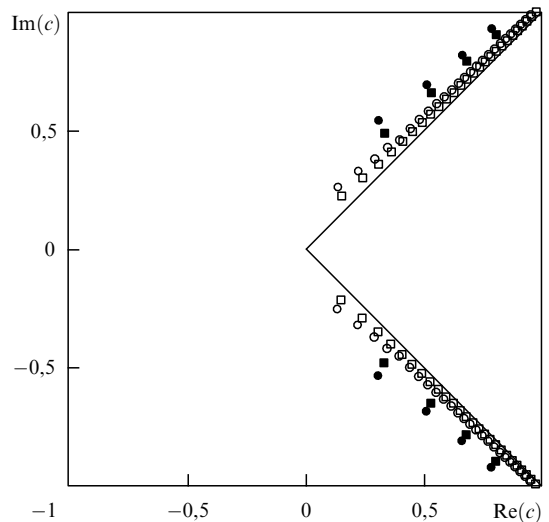


Рис. 7. Распределение нулей статистической суммы в комплексной плоскости параметра адсорбционных взаимодействий c при фазовых переходах второго рода (адсорбция при нулевой и прижимающей силах) при $f = 0$ (\square , \blacksquare) и $f = -0,2$ (\circ , \bullet). Черные символы отвечают $N = 100$; светлые — $N = 500$. Сплошные прямые линии идут под углом $\omega = \pm\pi/4$.

$c = 0$ на вещественной оси в соответствии с аналитическими результатами.

11. Скейлинговый анализ комплексных нулей статистической суммы

Согласно [21] вблизи критической точки расстояние от k -го нуля до вещественной оси подчиняется скейлинговому соотношению

$$y_k \sim L^{-1/\nu} k^{1/d\nu} \quad (36)$$

или, в терминах числа частиц N ,

$$y_k \sim \left(\frac{k}{N}\right)^{1/dv} \sim \left(\frac{k}{N}\right)^{1/(2-\alpha)}. \quad (37)$$

Полагая $\alpha = 0$ для переходов второго рода, получаем скейлинговое предсказание $y_k \sim (k/N)^{1/2}$, которое согласуется с точным аналитическим результатом (35). Для переходов первого рода $\alpha = 1$, и скейлинговые предсказания также согласуются с точным результатом $y_k \approx f_0 \chi_k \approx (6\pi/f_0)(k/N)$, следующим из уравнений (29) и (33).

Мы нашли, что ближайший к вещественной оси нуль в полярных координатах равен

$$\chi_1 \approx \frac{6\pi}{3 + Nf_0^2}. \quad (38)$$

Это соотношение можно использовать для оценки ширины бикритической области, полагая, что этот нуль должен лежать недалеко от асимптоты $\chi_1 \sim 1$. Тогда $Nf_0^2 \sim 1$ и $f_0 \sim N^{-1/2}$ в согласии с оценкой, приведенной в разделе 7.

В решеточных моделях статистическая сумма для конечных систем является полиномом и имеет конечное число нулей. В отличие от этого в рассматриваемой полимерной модели статистическая сумма имеет бесконечное число нулей при любых N , поскольку мы использовали континуальную модель с бесконечным числом состояний.

12. Заключение

Рассмотренная модель адсорбции полимерной цепи во внешнем поле допускает точное аналитическое рассмотрение при вычислении ее статистической суммы. Она позволяет получить строгие выражения для свободной энергии Ландау как функции параметров порядка системы при фазовых переходах первого и второго рода и в окрестности бикритической точки. Удастся аналитически исследовать распределение комплексных нулей статистической суммы. При этом строгое рассмотрение оказывается возможным провести не только в термодинамическом пределе, но и для систем конечных размеров. Естественно, при этом возникает вопрос: почему такое рассмотрение оказалось возможным и что отличает полимерную модель от классических, точно решаемых решеточных низкомолекулярных моделей?

Можно указать, по крайней мере, на три особенности рассмотренной полимерной модели. Во-первых, взаимодействия между отдельными элементами системы (мономерными звеньями цепи) учитываются изначально при написании исходного дифференциального уравнения (1) для цепи случайных блужданий. Считается, что каждое звено взаимодействует только с двумя своими соседями по цепи, а объемные взаимодействия при случайном сближении звеньев отсутствуют. Во-вторых, оба параметра порядка — степень вытянутости цепи и доля звеньев, контактирующих с плоскостью, не являются локальными, а характеризуют систему как целое. Поэтому не существует корреляции флуктуаций этих параметров порядка. В-третьих, внешнее поле, направленное по нормали к плоскости, влияет только на

свободный хвост цепи и не действует ни на петли, ни на адсорбированные участки молекулы. В сочетании с гауссовыми свойствами случайных блужданий это делает задачу одномерной.

Из-за своей простоты поведение рассмотренной полимерной модели оказывается среднеполевым и, следовательно, в определенной степени тривиальным. И именно благодаря своей простоте такая модель может служить хорошим примером для демонстрации различных методов и подходов в статистической физике фазовых переходов и оказаться полезной при обучении студентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований; грант 97-03-322661а.

Список литературы

1. Fisher M E *Lectures in Theoretical Physics* **70** (Boulder: Univ. Colorado Press, 1965)
2. Onsager L *Phys. Rev.* **65** 117 (1944)
3. Baxter R J *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics* (London, New York: Academic Press, 1982); *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Eds C Domb, M S Green) (New York: Academic Press, 1972)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
5. Kac M, Uhlenbeck G E, Hemmer P C *J. Math. Phys.* **4** 216 (1963)
6. Stanley H E *Phys. Rev.* **176** 718 (1968)
7. Berlin T H, Kac M *Phys. Rev.* **86** 821 (1952)
8. Lieb E *Lectures in Theoretical Physics* **11D** (Boulder: Univ. Colorado Press, 1969)
9. Гроссберг А Ю, Хохлов А Р *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989)
10. Де Жен П-Ж *Идеи скейлинга в физике полимеров* (М.: Мир, 1982)
11. Zwanig R, Lauritzen J I *J. Chem. Phys.* **48** 3351 (1968)
12. Бирштейн Т М, Ельяшевич А М, Скворцов А М *Молек. биол.* **5** 78 (1971)
13. Fisher M E *J. Chem. Phys.* **45** 1469 (1966); Веденов А А, Дыхне А А, Франк-Каменецкий М Д *УФН* **105** 479 (1971)
14. Eisenriegler E, Kremer K, Binder K *J. Chem. Phys.* **77** 6296 (1982)
15. Gorbunov A A, Skvortsov A M *J. Chem. Phys.* **98** 5961 (1993)
16. Skvortsov A M, Gorbunov A A, Klushin L I *J. Chem. Phys.* **100** 2325 (1994)
17. Birstein T M, Borisov O V *Polymer* **32** 916 923 (1991)
18. Паташинский А З, Покровский В Л *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982)
19. Yang C N, Lee T D *Phys. Rev.* **87** 404 (1952); Lee T D, Yang C N *Phys. Rev.* **87** 410 (1952)
20. Grossmann S, Rosenhauer W Z. *Phys.* **207** 138 (1967)
21. Itzykson C, Pearson R B, Zuber J B *Nucl. Phys. B* **220** 415 (1983)
22. Pearson R B *Phys. Rev. B* **26** 6285 (1982); Marinari E *Nucl. Phys. B* **235** 123 (1984)
23. Fleer G J et al. *Polymer at Interfaces* (London: Chapman and Hall, 1993)
24. Edwards S F *Proc. Phys. Soc. London* **85** 613 (1965)
25. de Gennes P G *Rep. Prog. Phys.* **32** 187 (1969)
26. Gorbunov A A, Skvortsov A M *Adv. Coll. Int. Sci.* **62** 31 (1995)
27. Carslaw H S, Jaeger J C *Conduction of Heat in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1959)
28. Lépine Y, Caillé A *Can. J. Phys.* **56** 403 (1978)
29. Fisher M E, in *Critical Phenomena* (Ed. S E Green) (New York: Academic Press, 1971); Fisher M E, Barber M N *Phys. Rev. Lett.* **28** 1516 (1972)
30. Klushin L I, Skvortsov A M, Gorbunov A A *Phys. Rev. E* **56** 1511 (1997)

An exactly solvable model for first- and second order transitions

L.I. Klushin

*Institute of High-Molecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, 199004 St. Petersburg, Russia
Tel. (7-812) 534-72 21*

A.M. Skvortsov

*Chemical-Pharmaceutical Academy,
ul. Prof. Popova 14, 197376 St. Petersburg, Russia
Tel. (7-812) 234-11 38
E-mail: scvorts@niif.spb.su*

A.A. Gorbunov

*State Research Institute for Highly Pure Biomaterials,
ul. Pudozhskaya 7, 197110 St. Petersburg, Russia
Tel. (7-812) 247-83 74
E-mail: zero@aag.usr.hpb.spb.ru*

The possibility of an exact analytical description of first- and second-order transitions is demonstrated using a specific microscopic model. Predictions using the exactly calculated partition function are compared with those based on the Landau and Young–Lee approaches. The model employed is an adsorbed polymer chain with an arbitrary number of links and an external force applied to its end, for which the variation of the partition function with the absorption interaction parameter and the magnitude of the applied force is calculated. In the thermodynamic limit the system has two ordered phases, one isotropic and two anisotropic, each of which is characterized by two order parameters and between which first- and second-order transitions occur and a bicritical point exists. The Landau free energy is found exactly as a function of each order parameter separately and, near the bicritical point, of both of them simultaneously. An exact analytical formula is found for the distribution of the complex zeroes of the partition function at first- and second-order phase transitions. Hypotheses concerning the way the free energy and the positions of the complex zero scale with the number of particles in the system N are verified.

PACS numbers: 05.70.Fh, **64.60.-i**, **64.70.-p**

Bibliography — 30 references

Received 10 July 1997, revised 5 February 1998