

Average length of certain classes of random chains

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1969 J. Phys. A: Gen. Phys. 2 633

(<http://iopscience.iop.org/0022-3689/2/6/003>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 129.252.86.83

The article was downloaded on 31/05/2010 at 19:39

Please note that [terms and conditions apply](#).

Taille moyenne de certaines classes de chaînes aléatoires

M. L. MEHTA et P. K. SRIVASTAVA

Service de Physique Théorique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP No 2-91, Gif-sur-Yvette, France

MS. reçu le 3 Avril 1969, en forme révisée le 24 Juin 1969

Résumé. On considère des chaînes aléatoires sur trois réseaux, (i) carré sur un plan, (ii) triangulaire sur un plan et (iii) cubique simple. La distance quadratique moyenne entre extrémités est calculée pour les chaînes telles qu'aucune des sous-chaînes d'ordre p ne se recoupe, et pour les premières valeurs de p .

Abstract. Random chains on three lattices (i) plane square, (ii) plane triangular and (iii) simple cubic are considered. The mean square end-to-end distance is calculated for those chains all of whose sub-chains of order p are non-selfintersecting, and for small values of p .

1. Introduction

La structure de longs polymères peut être représentée schématiquement par une marche aléatoire avec volume exclu (Flory 1953, Rubin 1952, Zimm *et al.* 1951, 1953). On considère souvent les marches aléatoires sur un réseau régulier, les déplacements s'effectuant chaque fois au hasard avec une probabilité égale dans toutes les directions (Fisher et Sykes 1959, Fisher et Hiley 1961, Frisch *et al.* 1951, Hammersley 1961, Kesten 1963, 1964, Sykes 1961, Wall *et al.* 1957, Wall et Erpenbeck 1959). Il est interdit de revisiter un point du réseau qui a été visité auparavant. Le problème est de savoir quelle est la distance quadratique moyenne parcourue en n pas quand n est grand.

Appelons chaîne aléatoire sans recoupement, une telle marche; le nombre de pas n est sa longueur. Le seul résultat connu avec certitude est (Fisher et Sykes 1959, Fisher et Hiley 1961, Frisch *et al.* 1951, Hammersley 1961, Kesten 1963, 1964)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln C_n = \ln \mu \quad (1)$$

où C_n est le nombre des chaînes aléatoires sans recoupement de longueur n et μ une constante qui ne dépend que du réseau. D'autre part, il y a des raisons de croire (Edwards 1965, Flory 1953, Volkenstein 1963) que la distance quadratique moyenne parcourue en n pas varie comme une puissance de n

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-\gamma} \langle r_n^2 \rangle = \text{const.} \quad (2)$$

où r_n est la distance entre les deux extrémités de la chaîne de longueur n et γ une constante qui ne dépend que du nombre de dimensions de l'espace. On estime même (des Cloizeaux 1968, Edwards 1965, Flory 1953, de Gennes 1968) que

$$\gamma = \begin{cases} \frac{6}{S+2}, & S \leq 4 \\ 1, & S \geq 4 \end{cases} \quad (3)$$

où S est le nombre de dimensions de l'espace.

Considérons la suite d'ensembles E_1, E_2, \dots où E_p est l'ensemble de toutes les chaînes aléatoires qui ne se recoupent pas jusqu'à l'ordre p . Autrement dit, les chaînes de E_p sont telles qu'on ne puisse visiter un point plusieurs fois qu'à condition que le nombre des pas effectués entre deux visites successives soit supérieur à p . Ainsi E_1 contient toutes les

chaînes aléatoires sans aucune restriction, E_2 est constitué par les chaînes de E_1 qui ne contiennent pas de retours immédiats, E_3 par les chaînes de E_2 qui ne contiennent pas de triangles et ainsi de suite.

Comme nous le verrons, la distance quadratique moyenne $\langle r_n^2 \rangle_p$ pour ces ensembles est proportionnelle à n .

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \langle r_n^2 \rangle_p = k_p \tag{4}$$

Seul le coefficient de proportionnalité k_p change avec p . Si l'équation (2) est correcte, k_p doit varier comme $p^{\gamma-1}$ pour $p \rightarrow \infty$, ou encore

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \left(\frac{\ln k_p}{\ln p} \right) = \gamma - 1 \tag{5}$$

et la pente asymptotique de $\ln k_p$ en fonction de $\ln p$ est égale à $\gamma - 1$.

Nous avons calculé k_p pour les valeurs de p suivantes:

- (i) Réseau carré sur le plan, $p = 2, 4, 6, 8$.
- (ii) Réseau triangulaire sur le plan, $p = 2, 3, 4, 5, 6$.
- (iii) Réseau cubique simple à trois dimensions, $p = 2, 4, 6$.

Les résultats sont donnés sous forme de tableaux et $\ln k_p$ est tracé en fonction de $\ln p$ sur les figures 2 et 3.

2. Marches aléatoires sans recouvrement jusqu'à un certain ordre

Considérons un réseau carré sur un plan. Numérotons d'une façon arbitraire les structures possibles des chaînes sans recouvrement de longueur $p - 1$. Ainsi à chaque chaîne sans recouvrement de longueur $p - 1$ correspond un entier et inversement. Soit $N(n, x, y, l)$ le nombre des chaînes de longueur $n (\geq p)$ qui satisfont aux conditions suivantes:

- (i) Elles sont sans recouvrement jusqu'à l'ordre p ; c'est-à-dire que toutes les sous-chaînes de longueur p sont sans recouvrement.
- (ii) Elles partent de l'origine et se terminent au point (x, y) .
- (iii) La structure de leurs derniers $p - 1$ maillons correspond à l'entier l .

En ajoutant un maillon de plus à chacune de ces chaînes de telle façon qu'il n'y ait pas de recouvrement parmi les derniers p maillons, on obtient des chaînes de longueur $n + 1$ sans recouvrement jusqu'à l'ordre p . On a alors

$$N(n+1, x, y, l) = \sum_{l'} \{ a_1^{(l)} N(n, x-1, y, l') + a_2^{(l)} N(n, x+1, y, l') + a_3^{(l)} N(n, x, y-1, l') + a_4^{(l)} N(n, x, y+1, l') \} \tag{6}$$

où trois des nombres $a_1^{(l)}, a_2^{(l)}, a_3^{(l)}, a_4^{(l)}$ sont nuls et le quatrième est égal à 1. Par exemple, si la structure l est telle que la chaîne doit passer par le point $(x-1, y)$ juste avant d'arriver en (x, y) au $(n+1)$ ème pas, alors $a_1 = 1, a_2 = a_3 = a_4 = 0$. Pour chaque structure l , on a une équation de la forme (6). Prenant la transformée de Fourier par rapport à x, y , on peut mettre toutes ces équations sous forme matricielle

$$N(n+1, \alpha, \beta, l) = \sum_{l'} A_{ll'} N(n, \alpha, \beta, l') \tag{7}$$

Il est facile de deviner la structure de la matrice A . Considérons toutes les chaînes sans recouvrement de longueur $p - 1$. Leur nombre est l'ordre de la matrice A . Si les $p - 1$

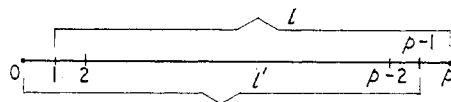


Figure 1. Exemple de structures l' et l , pour les chaînes de longueur p , déterminant les éléments non nuls de la matrice A . La chaîne n'est pas nécessairement droite comme représentée ici.

premiers maillons d'une de ces chaînes (voir figure 1) ont une structure l' et les $p-1$ derniers maillons de la même chaîne ont une structure l , l'élément de matrice $A_{ll'}$ est non nul; sa valeur est égale au nombre de telles chaînes qui est un mutliplié par un facteur de phase ne dépendant que de l . Ce facteur de phase est $e^{-i\alpha}$, $e^{i\alpha}$, $e^{-i\beta}$ ou $e^{i\beta}$ suivant que le dernier maillon de la structure l est un pas dans la direction $+x$, $-x$, $+y$ ou $-y$ respectivement. En itérant l'équation (7) on a

$$\sum_l N(n, \alpha, \beta, l) \simeq \{\lambda(\alpha, \beta)\}^n f(\alpha, \beta) \tag{8}$$

où $\lambda(\alpha, \beta)$ est la valeur caractéristique de la matrice A ayant la plus grande valeur absolue, et où $f(\alpha, \beta)$ dépend des conditions initiales. En prenant la transformée inverse, on a :

$$\sum_l N(n, x, y, l) \simeq \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha d\beta e^{-i\alpha x - i\beta y} \lambda^n f \tag{9}$$

et donc

$$\begin{aligned} \sum_{l,x,y} (x^2 + y^2) N(n, x, y, l) &\simeq \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx d\beta \lambda^n f \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right) \sum_{x,y} e^{-i\alpha x - i\beta y} \\ &= - \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha d\beta \left(\sum_{x,y} e^{-i\alpha x - i\beta y} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right) (\lambda^n f) \\ &\simeq - \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right) (\lambda^n f) \right\}_{\alpha=\beta=0}. \end{aligned} \tag{10}$$

De même, on a

$$\sum_{l,x,y} N(n, x, y, l) \simeq \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha d\beta \lambda^n f \sum_{x,y} e^{-i\alpha x - i\beta y} = (\lambda^n f)_{\alpha=\beta=0}. \tag{11}$$

D'après les équations (10) et (11)

$$\langle r_n^2 \rangle = - \left[\left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right) (\lambda^n f) \right\} \frac{1}{\lambda^n f} \right]_{\alpha=\beta=0}. \tag{12}$$

Par symétrie, les valeurs moyennes de x et de y sont nulles et celles de x^2 et de y^2 sont égales. C'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\beta=0} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \beta} \right)_{\alpha=\beta=0} = 0 \tag{13}$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha=\beta=0} = \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \beta^2} \right)_{\alpha=\beta=0}.$$

On a donc

$$\langle r_n^2 \rangle = -2n \left(\frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha=\beta=0}. \tag{14}$$

L'effort nécessaire pour construire la matrice A augmente rapidement avec p . Nous avons fait le calcul jusqu'à $p = 8$ pour le réseau carré sur un plan. Les valeurs numériques de $\lambda(\alpha, \beta)$ pour $\beta = 0$ sont donnés dans le tableau 1. Le calcul pour le réseau cubique simple s'effectue d'une manière semblable et les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Pour le réseau triangulaire sur un plan on peut utiliser des axes obliques. L'équation (14) est alors remplacée par

$$\langle r_n^2 \rangle = -n \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2 \lambda}{\partial \beta^2} + \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \right\}_{\alpha=\beta=0} \tag{15}$$

Tableau 1. Valeurs de $\lambda_p(\alpha, 0)$ pour le réseau carré sur un plan

$-\alpha^2$	λ_4	λ_5	λ_6
0	2.8312	2.7756	2.7445
0.01	2.8506	2.7980	2.7694
0.02	2.8697	2.8198	2.7935
0.03	2.8886	2.8412	2.8167

$\lambda_p(\alpha, \beta)$ est la valeur caractéristique de la matrice A ayant la plus grande valeur absolue et p indique l'ordre jusqu'auquel les chaînes ne se recourent pas.

Tableau 2. Valeurs de $\lambda_p(\alpha, 0, 0)$ pour le réseau cubique simple à trois dimensions

$-\alpha^2$	λ_4	λ_6
0	4.8645	4.8074
0.01	4.8776	4.8214
0.02	4.8907	4.8354
0.03	4.9039	4.8495

Les chaînes ne se recourent pas jusqu'à l'ordre p .

Tableau 3. Valeurs de $\lambda_p(\alpha, 0) = \lambda_p(\alpha, \alpha)$ pour le réseau triangulaire sur un plan

$-\alpha^2$	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
0	4.6458	4.5064	4.4336	4.3864
0.01	4.6765	4.5415	4.4722	4.4280
0.02	4.7070	4.5761	4.5100	4.4686
0.03	4.7373	4.6104	4.5472	4.5082

Les chaînes ne se recourent pas jusqu'à l'ordre p .

Tableau 4. Coefficient k_p de l'équation (31) pour les divers réseaux étudiés

p	0	2	3	4	5	6	8
Réseau carré sur un plan	1.0	2.0	—	2.7582	—	3.2637	3.7078
Cubique simple	1.0	1.5	—	1.6001	—	1.7333	
Triangulaire sur un plan	1.0	1.5	1.9897	2.3517	2.6354	2.8825	

et il suffira de calculer numériquement les deux suites $\lambda(\alpha, 0)$ et $\lambda(\alpha, \alpha)$. Nous trouvons que $\lambda(\alpha, 0) = \lambda(\alpha, \alpha)$ relation dont nous ignorons la raison profonde. Les résultats sont donnés dans le tableau 3. Le coefficient

$$k_p = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \langle r_n^2 \rangle_p \quad (16)$$

où $\langle r_n^2 \rangle_p$ est la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités des chaînes qui ne se recourent pas jusqu'à l'ordre p , est obtenu par dérivation numérique de λ . Les

résultats sont donnés dans le tableau 4. Pour mieux les apprécier on a porté $\ln k_p$ en fonction de $\ln p$ sur les figures 2 et 3.

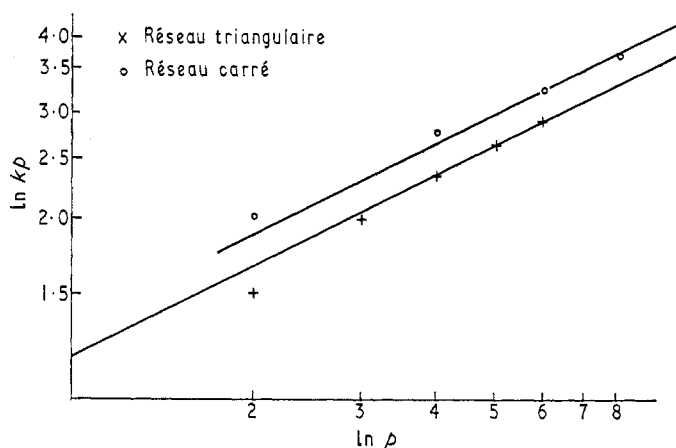


Figure 2. Graphiques de $\ln k_p$ en fonction de $\ln p$ pour les réseaux sur un plan, le réseau carré et le réseau triangulaire. Les droites de pente $\frac{1}{2}$ sont également tracées.

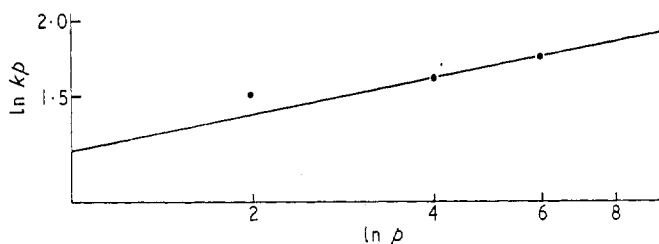


Figure 3. Graphique de $\ln k_p$ en fonction de $\ln p$ pour le réseau cubique simple à trois dimensions. Une droite de pente $\frac{1}{3}$ est également tracée.

3. Conclusion

Supposons que l'équation (2) soit vraie. Alors d'après l'équation (5) $\gamma - 1$ est la pente asymptotique de $\ln k_p$ en fonction de $\ln p$. Malheureusement nous n'avons que quelques points sur les figures 2 et 3, et il n'est pas sûr que la région asymptotique soit atteinte. Sur les mêmes figures sont aussi tracées les droites correspondant à $\gamma - 1 = \frac{1}{2}$ pour deux dimensions et $\gamma - 1 = \frac{1}{3}$ pour trois dimensions, valeurs données par l'équation (3). L'accord paraît bon surtout pour le réseau triangulaire plan.

Remerciements

Nous tenons à remercier MM. J. F. Renardy et M. Froissart pour nous avoir conseillé pendant les calculs.

Références

- des CLOIZEAUX, J., 1968, *Conference on Statistical Mechanics, Kyoto, 1969 (J. Phys. Soc., Japan, 26, 42-5 (Suppl.))*.
 EDWARDS, S. F., 1965, *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 613-24.
 FISHER, M. E., et HILEY, B. J., 1961, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1253-67.
 FISHER, M. E., et SYKES, M. F., 1959, *Phys. Rev.*, **114**, 45-58.
 FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry* (Ithaca: Cornell University Press), chap. 14.
 FRISCH, H. L., COLLINS, F. C., et FRIEDMAN, B., 1951, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1402-9.
 de GENNES, P. G., 1968, *Biopolymers*, **6**, 715-29.
 HAMMERSLEY, J. M., 1961, *Q. J. Math.*, **12**, 250-7.

- KESTEN, H., 1963, *J. Math. Phys.*, **4**, 960-9.
— 1964, *J. Math. Phys.*, **5**, 1128-37.
RUBIN, R. J., 1952, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1940-5.
SYKES, M. F., 1961, *J. Math. Phys.*, **2**, 52-62.
VOLKENSTEIN, M. V., 1963, *Configurational Statistics of Polymer Chains* (New York, London: Interscience), article 41.
WALL, F. T., et ERPENBECK, J. J., 1959, *J. Chem. Phys.*, **30**, 634-40.
WALL, F. T., HILLER, L. A. Jr., WHEELER, D. J., et ATCHISON, W. H., 1954, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1036.
— 1955, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2314-21.
— 1957, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1742-9.
ZIMM, B. H., STOCKMAYER, W. H., et FIXMAN, M., 1951, *J. Chem. Phys.*, **11**, 1402-10.
— 1953, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716-23.