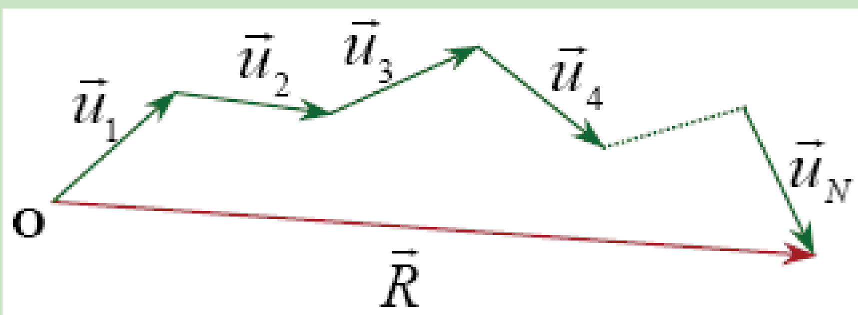
Идеальная полимерная цепь.

Идеальная полимерная цепь.

Идеальная цепь - это модельная цепь, в которой пренебрегают так называемыми объемными взаимодействиями, т.е. взаимодействиями удаленных по цепи звеньев.

Полимерные цепи ведут себя как идеальные в так называемых **Θ**-условиях, о которых более подробно пойдет речь ниже.

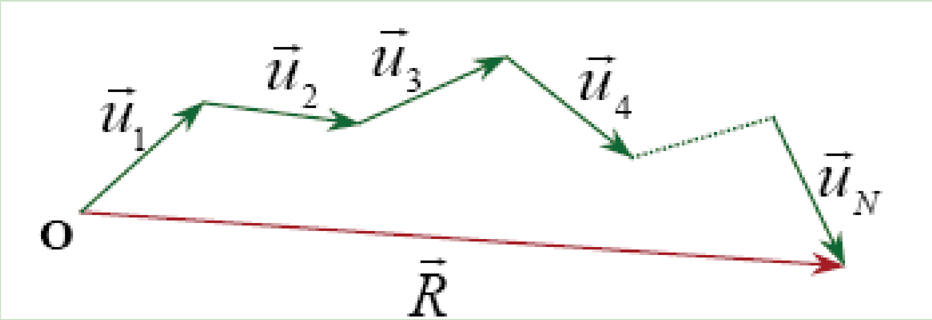
Рассмотрим для начала свободно-сочлененную цепь (в цепи N звеньев, каждое - длины l):



Из соображений симметрии среднее значение расстояния между концами цепи $\vec{\mathbf{R}}$ равно 0. Размер клубка характеризуется

$$R \propto \sqrt{\langle R^2 \rangle}$$

Свободно-сочлененная цепь.



$$R^2 = \left(\sum_{i=1}^{n} \vec{u}_i\right)\left(\sum_{j=1}^{n} \vec{u}_j\right) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \vec{u}_i \vec{u}_j$$

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \vec{u}_i^{\,2} \right\rangle + \sum_{\substack{i,j=1,\\ i\neq j}}^{n} \left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle$$

но для свободно-сочлененной цепи $\left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle = 0$ при $i \neq j$, значит

$\left\langle R^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \vec{u}_i^{\,2} \right\rangle = Nl^2 = Ll, \quad L = Nl$, где L - контурная длина цепи

$$\boxed{R \sim \sqrt{\left\langle R^2 \right\rangle} = N^{1/2} l, \quad R \ll L}$$

Свободно-сочлененная цепь.

$$\boxed{R \sim \sqrt{\left\langle R^2 \right\rangle} = N^{1/2} l, \quad R \ll L}$$

Таким образом:

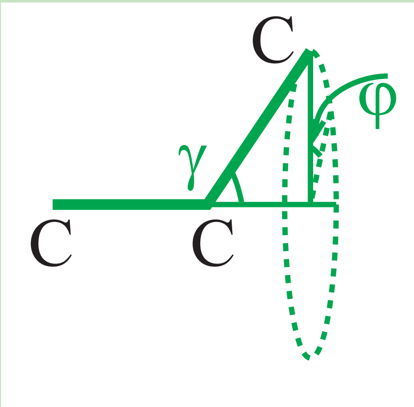
- конформация идеальной цепи далека от линейной;

- цепь формирует запутанный клубок;

- траектория цепи аналогична траектории броуновской частицы.

Цепь с фиксированным валентным углом.

Вывод о том, что характерный размер клубка $R \sim N^{1/2}$, остается верен независимо от механизма гибкости идеальной цепи. Рассмотрим, например, модель с фиксированным валентным углом γ между сегментами длины b (будем считать для простоты, что $u(\varphi) = 0$):



Как и прежде

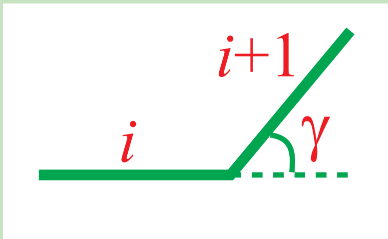
$$\left\langle R^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\left\langle \vec{u}_i^{\,2} \right\rangle + \sum_{\substack{i,j=1,\\ i\neq j}}^{n}\left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle,$$

$\left\langle \vec{u}_i^{\,2} \right\rangle = b^2$, но теперь $\left\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \right\rangle \neq 0$

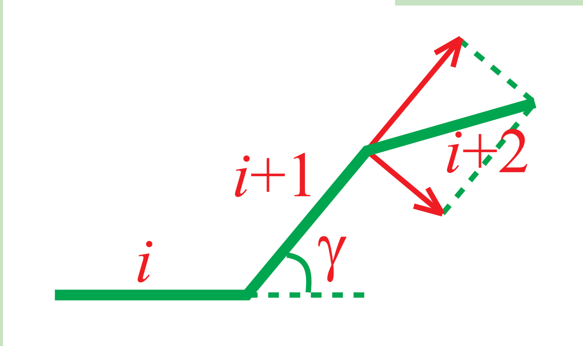
Вместо этого имеем:

$$\left\langle R^2 \right\rangle = Nb^2 + b^2 \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n}\left\langle \cos\theta_{ij} \right\rangle,$$ где θ_{ij} - угол между i-м и j-м звеньями.

Цепь с фиксированным валентным углом.



$$\left\langle \cos\theta_{i,i+1} \right\rangle = \cos\gamma$$



$$\left\langle \cos\theta_{i,i+2} \right\rangle = \cos^2\gamma$$

Продолжая аналогично, получаем $\left\langle \cos\theta_{i,i+k} \right\rangle = \cos^k\gamma$, откуда

$$\left\langle R^2 \right\rangle = Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N-i} \left\langle \cos\theta_{i,i+k} \right\rangle = Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N-i} \cos^k\gamma \approx$$

$$\approx Nb^2 + 2Nb^2 \frac{\cos\gamma}{1-\cos\gamma} = \boxed{Nb^2 \frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}}$$

(использована замена $k = j - i$)

Цепь с фиксированным валентным углом.

Таким образом:

$$\boxed{R \sim \sqrt{\left\langle R^2 \right\rangle} = N^{1/2} b \sqrt{\frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}}}$$

для этой модели также получаем запутанный клубок: типичный размер клубка опять пропорционален квадратному корню из длины цепи.

Это свойство является универсальным свойством идеальных цепей и не зависит от конкретной модели.

При $\gamma < 90^{\circ}$ величина R больше, чем для свободно-сочлененной цепи, при $\gamma > 90^{\circ}$ она, напротив, меньше.

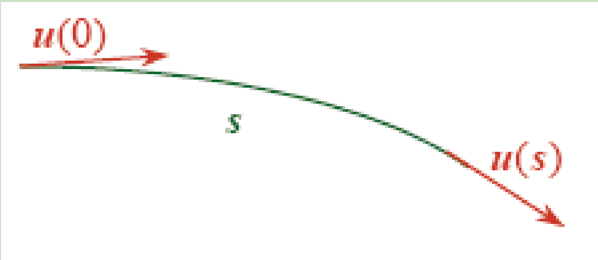
Персистентная длина полимерной цепи.

Вернемся еще раз к модели с фиксированным валентным углом и перепишем формулу для корреляций направлений звеньев следующим образом:

$$\langle \cos\theta_{i,i+k} \rangle = (\cos\gamma)^k = \exp\left(-k\left|\ln\cos\gamma\right|\right) = \exp\left(-\frac{kb}{b/\left|\ln\cos\gamma\right|}\right) =$$

$$= \exp\left(-s/\tilde{l}\right), \text{ где } \tilde{l} = b/\left|\ln\cos\gamma\right|$$

Мы ввели здесь расстояние между точками полимера вдоль по цепи $s = kb$.



В терминах единичных касательных векторов $\vec{u}$ полученный результат запишется в виде

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(s) \rangle = \exp\left(-s/\tilde{l}\right)$$

Персистентная длина полимерной цепи.

Формула $\langle \vec{u}(0)\vec{u}(s)\rangle = \exp\left(-s/\tilde{l}\right)$ выведена для модели с фиксированным валентным углом, однако она имеет универсальный смысл, верный для любой модели гибкости полимера: ориентационные корреляции экспоненциально спадают вдоль по цепи.

Характерная длина $\tilde{l}$, на которой корреляции исчезают, называется персистентной длиной цепи.

При $s \ll \tilde{l}$ цепь остается практически прямолинейной, в то время как при $s \gg \tilde{l}$ память о направлении цепи теряется. Поэтому цепь можно приближенно разбить на сегменты длины $\tilde{l}$ и считать их независимыми.

$$R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim \sqrt{\frac{L}{\tilde{l}}\tilde{l}^{\,2}} = \sqrt{L\tilde{l}}$$

Вновь получаем, что линейный размер цепи пропорционален квадратному корню из ее длины.

Длина куновского сегмента.

Мы знаем, что $\left\langle R^2 \right\rangle \sim L$

Длиной куновского сегмента l по определению называется

$l = \left\langle R^2 \right\rangle / L$ (для больших L)

(то есть равенство $\left\langle R^2 \right\rangle = Ll$ выполняется по определению)

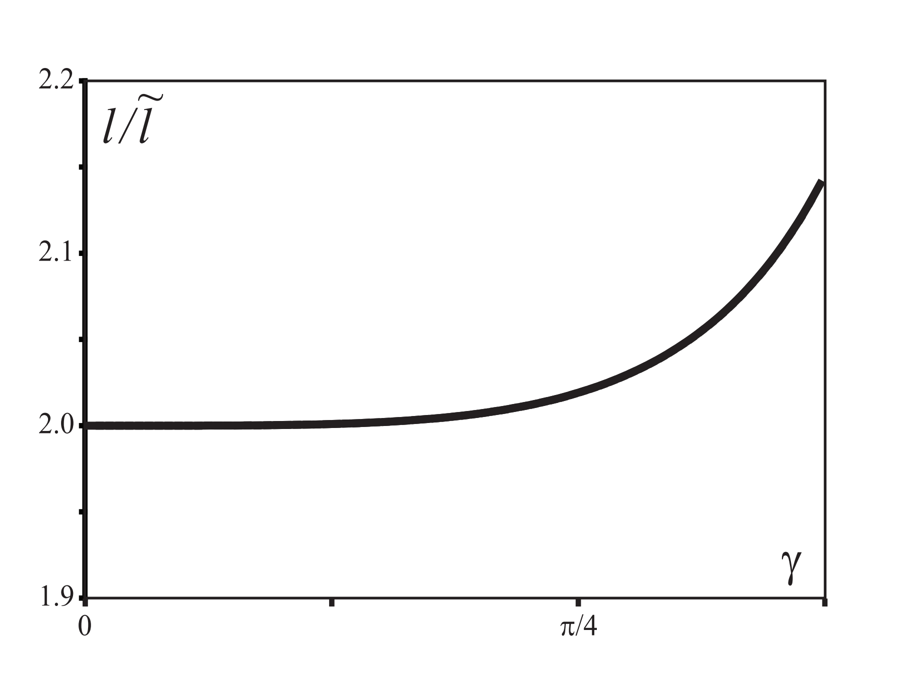
На практике используются обе величины - и l, и $\tilde{l}$.
Преимущество куновского сегмента l состоит в том, что его легко непосредственно измерить в эксперименте, преимущество персистентной длины $\tilde{l}$ - в том, что она имеет прозрачный микроскопический физический смысл.

Всегда имеем $l \sim \tilde{l}$. Например, для модели с фиксированным валентным углом

$$l = b\frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}, \quad \tilde{l} = b/\left|\ln\cos\gamma\right| \quad \Rightarrow \quad \boxed{l/\tilde{l} = \left|\ln\cos\gamma\right|\frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}}$$

Длина куновского сегмента.

$$\boxed{l/\tilde{l} = \left|\ln\cos\gamma\right| \frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}}$$



Отношение $l/\tilde{l}$ всегда близко к 2. В пределе $\gamma \to 0$ оно точно равно двум. Этот предел соответствует персистентному механизму гибкости.

Действительно, пусть $\gamma \to 0, N \to \infty, b \to 0$ так, чтобы

$Nb = L = const$ и $l = b\dfrac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma} = \dfrac{2b}{1-1+\gamma^2/2} = \dfrac{4b}{\gamma^2} = const$

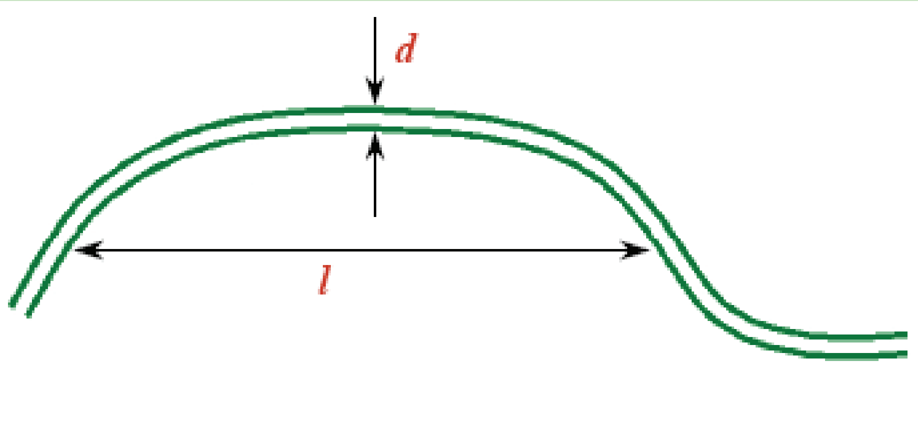
Мы получим, таким образом, нить с равномерно распределенной гибкостью - персистентную цепь.
Итак, для перситсетнтной цепи $l/\tilde{l} = 2$. Двойка здесь связана с тем фактом, что корреляции распространяются по цепи в двух направлениях.

Жесткие и гибкие цепи.

Итак, мы имеем теперь количественный параметр - длину куновского сегмента l (или пропорциональную ей перситстентную длину $\tilde{l}$), характеризующий гибкость полимерной цепи.

Как правило, длина куновского сегмента превышает характерные микроскопические размеры мономерного звена - его толщину d и длину вдоль цепи l_0.

С макроскопической точки зрения, полимер можно представить в виде нити, характеризуемой двумя размерами: толщиной d и длиной куновского сегмента l:



Жесткие и гибкие цепи.

Различают гибкие цепи, в которых $l \sim d\left(l_0\right)$ и жесткие, в которых $l \gg d\left(l_0\right)$.

К гибкоцепным относятся большинство полимеров с углеродным остовом, например:

	l/l_0		l/l_0
полиэтиленоксид	2.5	поливинилхлорид	4
полиэтилен	3.5	полистирол	5
полиметиметакрилат	4	полиакриламид	6.5

К жесткоцепным полимерам относятся ДНК, спиральные белки, ароматические полиамиды и т.д. Несколько примеров жесткоцепных макромолекул:

	l/l_0		l/l_0
диацетат целюлозы	26	ДНК (дв. спираль)	300
поли(парабензамид)	200	поли(бензил-L-глютамат)	500

Объемная доля полимера в идеальном клубке.

Поскольку характерный размер идеального клубка

$$R \sim (Ll)^{1/2},$$

его объем V порядка

$$V \sim (Ll)^{3/2}$$

Таким образом, объемная доля полимера в клубке

$$\phi \sim \frac{Ld^2}{(Ll)^{3/2}} = \left(\frac{d}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{l}\right)^{3/2} \ll 1$$

чрезвычайно мала при больших значениях L.

Радиус инерции идеального клубка.

Напомним, что центром масс системы точек (в частности, полимерного клубка) называется точка с координатами

$$\vec{r}_0 = \frac{1}{NM}\sum_{i=1}^{N} m_i \vec{r}_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i$$

где второе равенство верно для гомополимера, все звенья которого имеют одинаковую массу.

Далее, радиус инерции клубка определяется как

$$S^2 = \frac{1}{NM}\sum_{i=1}^{N} m_i \left(\vec{r}_i - \vec{r}_0\right)^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_0\right)^2$$

Он может быть измерен непосредственно в экспериментах по рассеянию света, о которых пойдет речь в одной из следующих лекций.

Для идеального клубка можно показать, что

$$\left\langle S^2 \right\rangle = \frac{1}{6}\left\langle R^2 \right\rangle = \frac{1}{6} Ll$$

Распределение расстояния между концами цепи в идеальном клубке.

Траектория свободно-сочлененной цепи аналогична траектории броуновской частицы, вклад каждого сегмента независим от остальных. Поэтому, по закону больших чисел, при $N >> 1$ распределение вероятности $P_N\left(\vec{R}\right)$ для расстояния между концами цепи имеет гауссов вид

$$P_N\left(\vec{R}\right) = \left(2\pi Nl^2/3\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right)$$

По этой причине идеальный клубок часто также называют гауссовым.

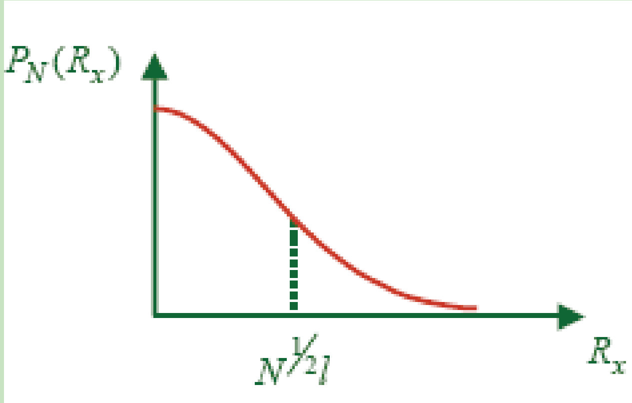
Обратите внимание на свойство нормировки и на то, что распределение факторизуется по координатам:

$$\int P_N\left(\vec{R}\right) d^3\vec{R} = 1$$

$$P_N\left(\vec{R}\right) = P_N\left(R_x\right) P_N\left(R_y\right) P_N\left(R_z\right)$$

Распределение расстояния между концами цепи в идеальном клубке.

$$P_N\left(\vec{R}\right) = \left(2\pi N l^2/3\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right)$$



$\vec{R}$ - сильно флуктуирующая величина.

Для других моделей с экспоненциальным затуханием корреляций вдоль по цепи гауссово распределение остается верным, если переписать его в универсальном виде:

$$P_N\left(\vec{R}\right) = \left(2\pi N l^2/3\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) \Rightarrow \left(2\pi \left\langle R^2 \right\rangle/3\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\left\langle R^2 \right\rangle}\right)$$

Такая форма записи не зависит от микроскопических деталей модели.