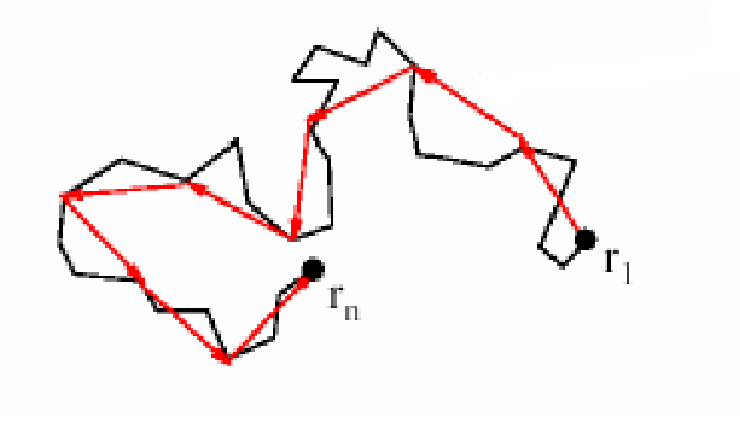
Ekvivalentni slobodno povezani lanac

Realni linearni polimerni lanac koji ima neometane dimenzije, a sastoji od N veza duljine l može se prema Khun-u predstaviti „ekvivalentnim slobodno povezanim lancem“ koji ima isti *srednji kvadrat udaljenosti krajeva lanca,* $\langle r_o^2 \rangle$ i *duljinu konture,* r_{max}, kao realni lanac, a sastoji se od m poveznica (segmenata) duljine l_K.



Nekoliko “monomernih jedinica” čine statistički element ili segment (termodinamički segment ili Kuhnov segment) čija pozicija ne ovisi o poziciji susjednih segmenata

Ako oba lanca imaju isti srednji kvadrat udaljenost krajeva lanca i istu duljinu konture vrijedi:

$$r_{max} = m \cdot l_K$$

$$\left\langle r_o^2 \right\rangle = m l_K^{\,2} = r_{max} \cdot l_K = C_\infty N l^2$$

Duljina Kuhnova segmenta, l_K

$$\boxed{l_K = \frac{\left\langle r_o^2 \right\rangle}{r_{\max}} = \frac{C_\infty N l^2}{r_{\max}}}$$

Broj poveznica (segmenata) ekvivalentnog slobodno povezanog lanca:

$$\boxed{m = \frac{r_{\max}}{l_K} = \frac{r_{\max}}{\dfrac{C_\infty N l^2}{r_{\max}}} = \frac{r_{\max}^2}{C_\infty N l^2} = \frac{r_{\max}^2}{\left\langle r_o^2 \right\rangle}}$$

Zadatak:

Izračunajte duljinu Kuhnova segmenta l_K polietilenskog lanca čiji je Flory-ev karakteristični omjer C_∞ =7,4; duljina kosturne veze l=0,154 nm, a valentni kut θ=109°.

$$l_K = \frac{\langle r_o^2 \rangle}{r_{\max}} = \frac{C_\infty N l^2}{r_{\max}} = \frac{C_\infty N l^2}{N l \sin\frac{\theta}{2}} = \frac{C_\infty l}{\sin\frac{\theta}{2}} = \frac{7,4 \cdot 0,154}{0,814} = 1,4 nm$$

Može se zaključiti da za polietilen, jedna slobodna poveznica odgovara otprilike broju od 9 stvarnih C–C kosturnih veza (1,4/0,154).

Zadatak:

Pretpostavimo da je polietilenski lanac dobiven od 3000 etenskih monomernih jedinica. Izračunajte prosječnu udaljenost krajeva lanca na temelju modela slobodno povezanog lanca. Uz pretpostavku da duljina Kuhnova segmenta odgovara broju od 3,5 C–C kosturnih veza izračunajte realniju vrijednost udaljenosti krajeva lanca. Duljina kosturne veze 0,154 nm.

Ako je polietilenski lanac dobiven od 3000 etenskih monomernih jedinica broj kosturnih C-C veza je 6000 (točnije 5998 budući da monomerne jedinice na početku i kraju lanca doprinose s jednom C-C vezom)

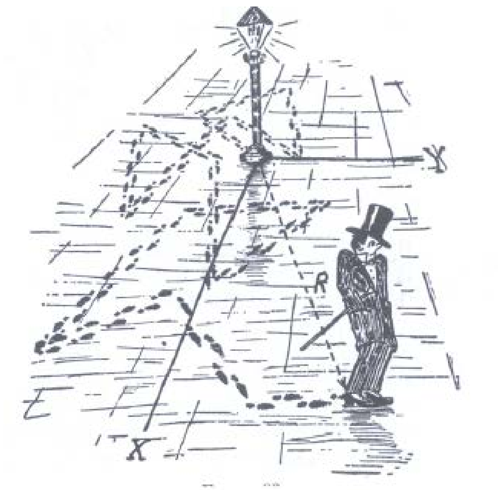
$$\left\langle r_o^2 \right\rangle^{1/2} = lN^{1/2} = 0{,}154\sqrt{6000} = 11{,}93nm$$

Ako je isti polimerni lanac podijeljen u segmente duljine 3,5 C-C veze broj segmenata je 6000/3,5=1714.

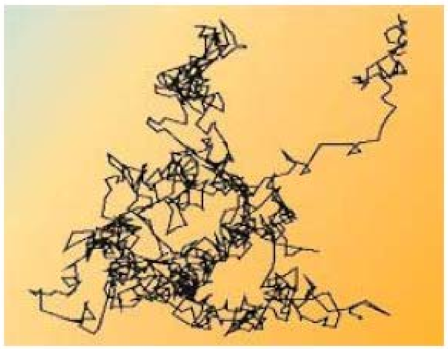
$$\left\langle r_o^2 \right\rangle^{1/2} = l_K m^{1/2} = 0{,}154 \cdot 3{,}5\sqrt{1714} = 22{,}3nm$$

Statistička raspodjela udaljenosti krajeva lanca

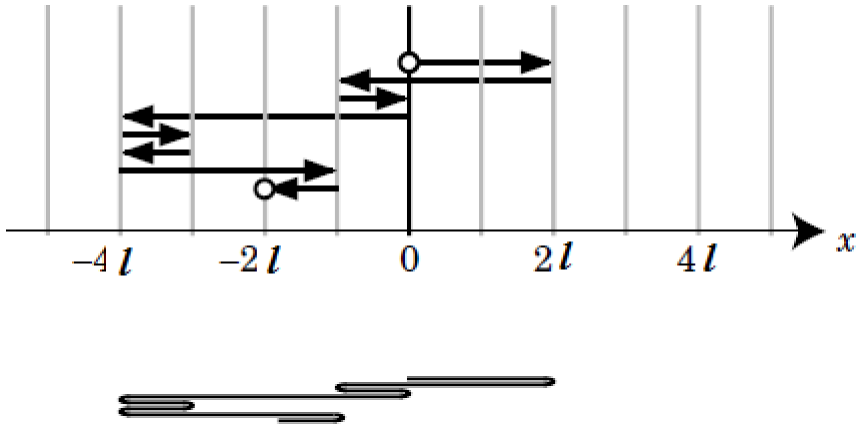
U prethodnim predavanjima dani su izrazi za prosječnu udaljenost krajeva lanaca. Do raspodjele udaljenosti krajeva lanca dolazi se tzv. analizom nasumičnog hoda (leta) (engl. «random walk» , «random flight»).



Drunkard's walk



Razmotrimo nasumični «hod» u jednoj dimenziji.
Zamislimo *n* koraka nasumičnog hoda uzduž jedne osi s tim da svaki korak može imati dva smjera (ulijevo i udesno) jednake vjerojatnosti ½:
Dvije ekstremne situacije : svih *n* koraka usmjereno je udesno (pozitivno) ili svih *n* koraka je usmjereno ulijevo (negativno) od ishodišta uzduž jedne dimenzije (npr. x osi).
Najvjerojatnije je da će *n* koraka završiti negdje između *n* i –*n* budući je hod nasumičan.



Slika prikazuje nasumični hod od 16 koraka: + + - - - + - - - - + - + + + -. Duljina koraka je *l*.
Putanju nasumičnog hoda možemo zamisliti kao lanac duljine *nl* koji je presavijen jednodimenzijski.

Označimo s n_+ pozitivne korake, s n_- negativne korake i sa m posljednji korak. m je udaljenost od ishodišta i može se izraziti kao:

$m = n_+ - n_-$ ili $m = n_- - n_+$

Ako je $n_+ = n_-, m = 0$

Ako je $m = n_+ - n_-$,a $n_+ + n_- = n$ dobivamo:

$$n_+ = \frac{n+m}{2}$$

$$n_- = \frac{n-m}{2}$$

$$n_+ = m + n_- = m + n - n_+$$

$$2n_+ = m + n$$

$$n_- = n_+ - m = n - n_- - m$$

$$2n_- = n - m$$

Vjerojatnost događanja određenih kombinacija pozitivnih i negativnih koraka može se izraziti Bernoullijevom raspodjelom *w (n,m)*, koja je identična binomnoj funkciji

$$\boxed{w(n,m) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)!\left(\frac{n-m}{2}\right)!}}$$

Korištenjem Stirlingove formule

$$n! = \sqrt{2\pi}\,\frac{n^{n+1/2}}{e^n}$$

i drugih matematičkih aproksimacija i pojednostavljenja dobiva se

$$\boxed{w(n,m) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2}\left[1-\left(\frac{m}{n}\right)^2\right]^{-(n+1)/2}\left(\frac{1-m/n}{1+m/n}\right)^{m/2}}$$

što se može napisati u obliku Gaussove raspodjele

$$\boxed{w(n,m) = \sqrt{\left(\frac{2}{\pi n}\right)}\exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right)}$$

Ako umjesto *m* uvedemo kao varijablu «neto» pomak *x* od početne točke

$$\boxed{x = ml}$$

gdje je *l* duljina koraka

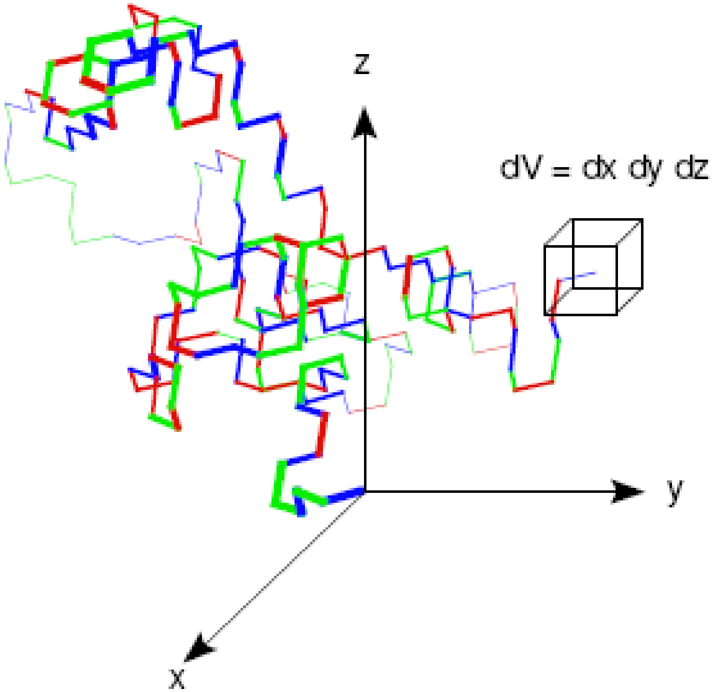
$$\boxed{w(n,x) = \frac{1}{\left(2\pi nl^2\right)}\exp\left(-\frac{x^2}{2nl^2}\right)}$$

Ako pretpostavimo da je jedan kraj slobodno povezanog polimernog lanca smješten u ishodište koordinatnog sustava i da mu je dozvoljena bilo koja nasumična konformacija onda *w(x)dx* predstavlja vjerojatnost da će se komponenta x vektora *r* koji povezuje krajeve lanca naći u intervalu *x* do *x+dx*.

Vjerojatnost *w(x,y,z)dxdydz* da će komponente vektora *r* biti u intervalu: *x* do *x+dx*; *y* do *y+dy* i *z* do *z+dz* (ili, da će se drugi kraj lanca naći u malom volumenu *dxdydz*, dana je produktom odvojenih vjerojatnosti

$$w(x,y,z)dxdydz = w(x)w(y)w(z)dxdydz = \left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2nl^2}\right)dxdydz$$

Svi smjerovi su jednako vrijedni:
n/3 koraka za x, y, z



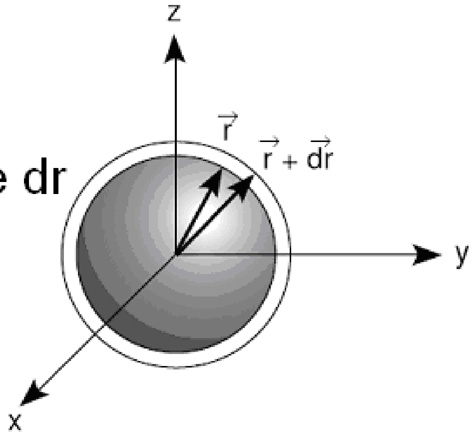
.

Vjerojatnost da će udaljenost krajeva lanca imati određenu vrijednost neovisno o smjeru vektora r (tj. da će se drugi kraj lanca naći u ljusci kugle između radijusa r i r+dr , dobiva se množenjem *w(x,y,z)* s ukupnim volumenom svih volumnih elemenata koji su na udaljenosti r od ishodišta.

Ukupni volumen «ljuske» debljine dr je $\boxed{4\pi r^2 dr}$

$$w(r)dr = \int_V w(x,y,z)dxdydz = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi n l^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right) dr$$

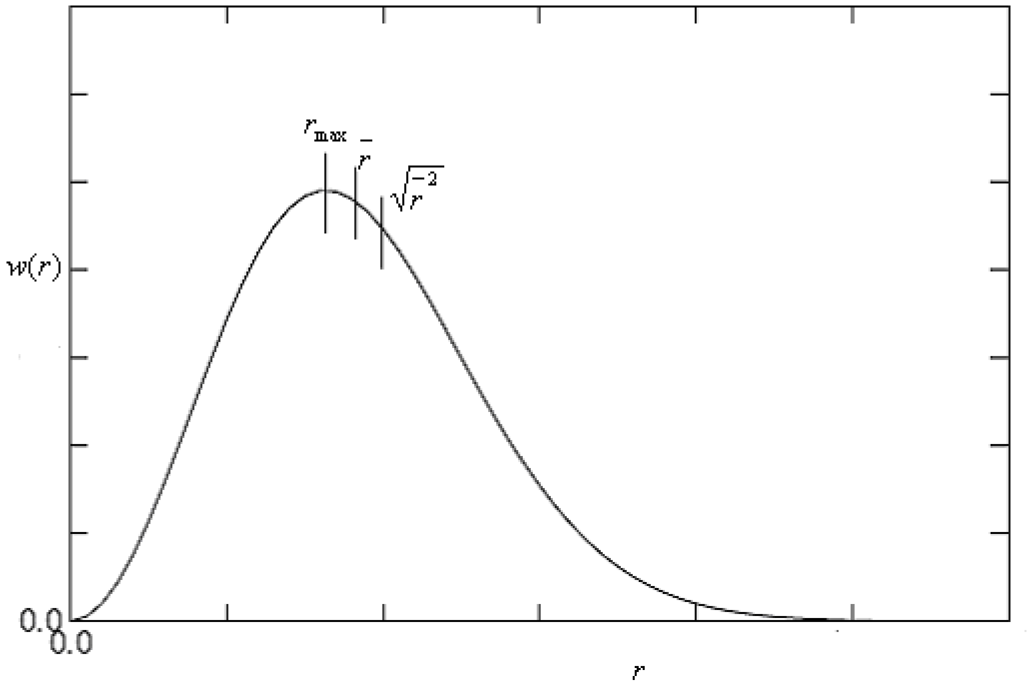
Ljuska debljine dr



$w(r)$ je radijalna funkcija raspodjele

Ako broj «koraka» zamijenimo s brojem segmenata N:

$$w(r) = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nl^2} \right)$$



Radijalna funkcija raspodjele krajeva lanaca

Deriviranjem funkcije i izjednačavanjem derivacije s nulom može se izračunati najvjerojatnija vrijednost udaljenosti krajeva lanca (koja odgovara maksimumu krivulje)

$$\boxed{r_{\max} = l\sqrt{\frac{2N}{3}} = 0{,}82\, l\sqrt{N}}$$

Prosječna vrijednost r dobiva se iz relacije

$$\bar{r} = \int_0^\infty r w(r) dr \Big/ \int_0^\infty w(r) dr$$

Supstitucijom izraza za *w(r)dr* dobiva se

$$\boxed{\bar{r} = l\sqrt{\frac{8N}{3\pi}} = 0{,}92\, l\sqrt{N}}$$

Prosječna vrijednost kvadrata udaljenosti krajeva lanca dobiva se iz relacije

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 w(r) dr$$

$$\left\langle r_o^2 \right\rangle^{1/2} = \sqrt{\bar{r}^2} = l\sqrt{N}$$