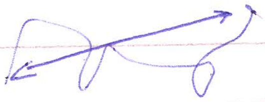
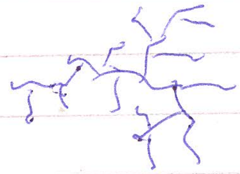
ΓΥΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ R_g

Απόσταση άκρου-άκρου $\langle R^2 \rangle = C_\infty n l^2$ $(b^2 N)$

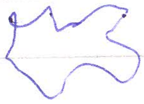


Τί γίνεται όταν έχουμε:

Διακλαδωμένο



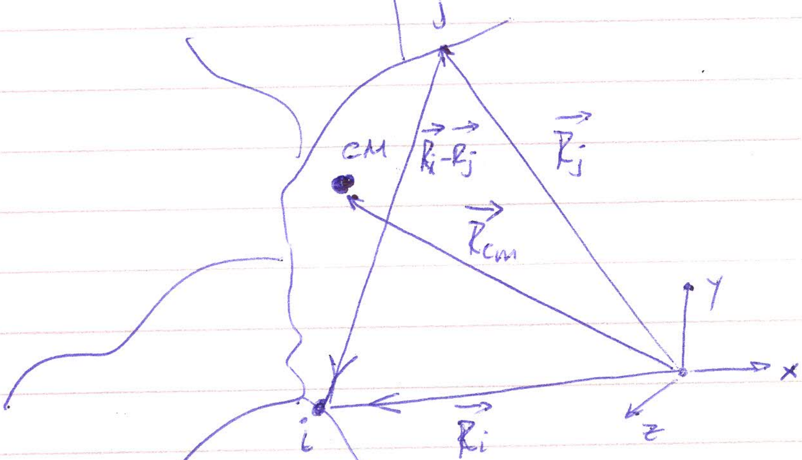
Κυκλικό



R_g^2: Μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ μονομερών σε δεδομένη διαμόρφωση (διάνυσμα θέσης $\vec{R}_i$) και του κέντρου μάζας του πολυμερούς ($\vec{R}_{cm}$)

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{R}_i - \vec{R}_{cm}\right)^2$$

ΟΡΙΖΕΤΑΙ ΓΙΑ ΟΠΟΙΑΔΗΠΟΤΕ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ



$$\vec{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \vec{R}_j$$ (εφόσον όλα τα μονομερή έχουν την ίδια μάζα)

$$\therefore \; R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[\vec{R}_i^{\,2} - 2\vec{R}_i \vec{R}_{cm} + \vec{R}_{cm}^{\,2} \right]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[\vec{R}_i^{\,2} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} 1 - 2\vec{R}_i \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_j + \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_j \right)^2 \right]$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_j \right)^2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_j \right)^2$$

$$= \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \vec{R}_i \right) \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_j \right)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{R}_i \vec{R}_j$$

$$\therefore \; R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[\vec{R}_i^{\,2} - 2\vec{R}_i \vec{R}_j + \vec{R}_i \vec{R}_j \right]$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[\vec{R}_i^{\,2} - \vec{R}_i \vec{R}_j \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\vec{R}_i^{\,2} - \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j \right) + \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{R}_j^{\,2} - \vec{R}_j \cdot \vec{R}_i \right) \right]$$ λόγω συμμετρίας

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\vec{R}_i^{\,2} - 2\vec{R}_i \vec{R}_j + \vec{R}_j^{\,2} \right)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right)^2$$

κάθε ζεύγος μονομερών υπεισέρχεται 2 φορές στο διπλό άθροισμα

$$\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{\cancel{N}} \sum_{j=1}^{N} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right)^2$$

Μέσος όρος σε όλες τις επιτρεπόμενες διαμορφώσεις $\Rightarrow$ μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle (\vec{R_i} - \vec{R}_{cm})^2 \rangle$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle (\vec{R_i} - \vec{R_j})^2 \rangle$$

$\langle \; \rangle$ απαραίτητο για αντικείμενα με διακυμάνσεις (αλλαγές διαμόρφωσης) όπως τα πολυμερή.

ΙΔΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

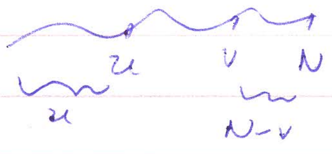
Αντικαθιστώ άθροισμα σε μονομερή με ολοκλήρωση κατά μήκος αλυσίδας

$$i, j \longrightarrow u, v$$

$$\sum_{i=1}^{N} \rightarrow \int_0^N du \qquad \sum_{j=1}^{N} \rightarrow \int_u^N dv$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^N \int_u^N \langle (\vec{R}(u) - \vec{R}(v))^2 \rangle \, dv \, du$$

Ανάγνωση: Μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ u και v κατά μήκος αλυσίδας. Κάθε τμήμα $(v-u)$ μονομερών θεωρείται μία μικρότερη ιδανική αλυσίδα.
Τότε: $\langle (\vec{R}(u) - \vec{R}(v))^2 \rangle = (v-u)\, b^2$



Τα "εξωτερικά" τμήματα των u και $N-v$ μονομερών δεν επηρεάζουν τη διαμόρφωση του "εσωτερικού" τμήματος $(v-u)$.

Ολοκληρώνουμε με χρήση $v' \equiv v-u$ $\quad u' = N-u$:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N^2}\int_0^N\int_u^N (v-u)\, dv\, du = \frac{b^2}{N^2}\int_0^N\int_0^{N-u} v'\, dv'\, du$$

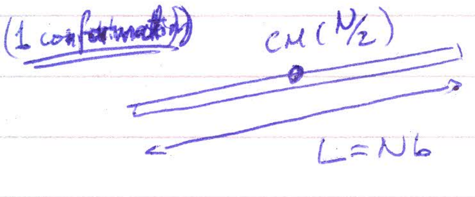
$$= \frac{b^2}{N^2}\int_0^N \frac{(N-u)^2}{2}\, du = \frac{b^2}{2N^2}\int_0^N (u')^2\, du'$$

$$= \frac{b^2}{2N^2}\,\frac{N^3}{3} = \frac{Nb^2}{6}$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \qquad \underline{\underline{\text{Debye}}}$$

$\langle R_g^2 \rangle$		
	Γραμμική	$Nb^2/6$
	Κυκλική	$Nb^2/12$
	αστέρι f κλάδων	$\left[\frac{(N/f)\, b^2}{6}\right]\left(3 - \frac{2}{f}\right)$
	Η-πολυμερές	$\frac{Nb^2}{6}\left(\frac{89}{625}\right)$

Ραβδόμορφο πολυμερές



N μονομερή, μήκους b

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N}\int_0^N \left[\vec{R}(u) - \vec{R}_{CM}\right]^2 du$$

$$|\vec{R}(u) - \vec{R}_{CM}| = \left|u - \frac{N}{2}\right| b$$

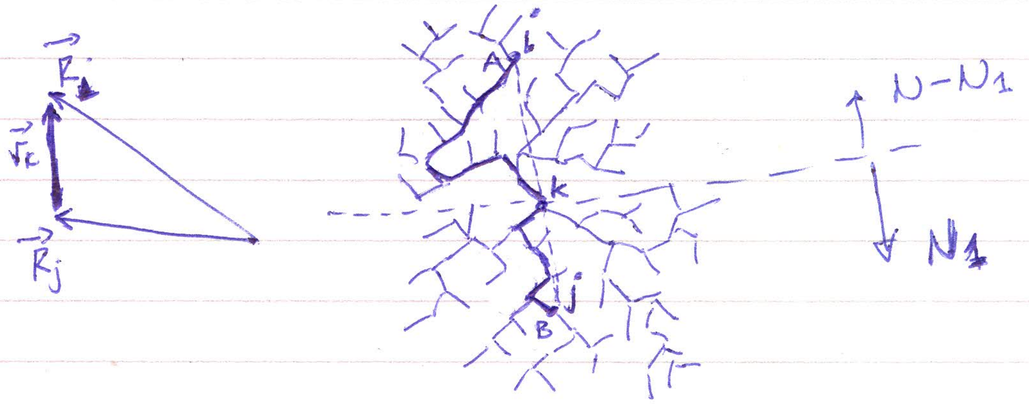
Δεν χρειάζεται $\langle\ \rangle$

$$R_g^2 \equiv \frac{b^2}{N}\int_0^N \left(u - \frac{N}{2}\right)^2 du = \frac{b^2}{N}\int_{-\frac{N}{2}}^{N/2} x^2\, dx = \frac{N^2 b^2}{12} = \frac{L^2}{12}$$

$$x = u - \frac{N}{2}$$

ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΚΛΑΔΩΜΕΝΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ (Θεώρημα Kramers)

Αυθαίρετος αριθμός κλάδων που δεν κλείνουν (loop).
N ελεύθερα συνδεδεμένα τμήματα (freely jointed segments)
b μήκος τμήματος



$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle (\vec{R}_j - \vec{R}_i)^2 \rangle$$

Πρέπει να βρούμε το $\vec{R}_j - \vec{R}_i$. Αυτό το διάνυσμα σχηματίζεται από το άθροισμα σε όλα τα διανύσματα δεσμών $\vec{v}_k$ ενός τμήματος γραμμικού AB που ενώνει αυτά τα δύο μονομερή:

$$\vec{R}_j - \vec{R}_i = \sum_{k=i+1}^{j} \vec{v}_k$$

Λόγω στατιστικής ελεύθερα συνδεδεμένων τμημάτων,

$$\langle \vec{v}_k \vec{v}_{k'} \rangle = 0 \quad \text{αν} \quad k \neq k'$$

Συνεπώς: $$\langle (\vec{R}_j - \vec{R}_i)^2 \rangle = \sum_{k=i+1}^{j} \sum_{k'=i+1}^{j} \langle \vec{v}_k \vec{v}_{k'} \rangle = \sum_{k=i+1}^{j} (\vec{v}_k)^2$$

Κάθε τμήμα του γραμμικού AB έχει μήκος $(\vec{v}_k)^2 = b^2$.
Αφού δεν υπάρχουν κλειστά τμήματα (loops) γιά κάθε ζευγάρι μονομερών i και j υπάρχει μόνο ένα γραμμικό τμήμα AB.

Ας επικεντρωθούμε στό τμήμα k. Αυτό χωρίζει το μόριο σε δύο δενδριτικά τμήματα, το ένα με N_1 μονομερή και το άλλο με $N-N_1$. Το μονομερές j είναι (μπορεί να είναι) οποιοδήποτε από τα $N-N_1$ και το i οποιοδήποτε από τα N_1 μονομερή του αντίστοιχου δενδριτικού τμήματος. Κατά συνέπεια ο αριθμός των διαφορετικών τμημάτων μεταξύ όλων των ζευγαριών μονομερών i και j, που περνάνε από το τμήμα k είναι $N_1(N-N_1)$.
Άρα, η συνεισφορά του k στό διπλό άθροισμα του $\langle R_g^2\rangle$ είναι $N_1(k)\,[N-N_1(k)]\,b^2$

Το συνολικό R_g είναι άθροισμα σε όλους τους N μοριακούς δεσμούς:

$$\langle R_g^2\rangle = \frac{b^2}{N^2}\sum_{k=1}^{N} N_1(k)\,[N-N_1(k)]$$

όπου $$\langle N_1(k)\,(N-N_1(k))\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k=1} N_1(k)\,[N-N_1(k)]$$

θεώρημα Kramers : μέσος όρος γιά όλους τους πιθανούς τρόπους διαίρεσης του μορίου σε 2 τμήματα

Άρα, $$\boxed{\langle R_g^2\rangle = \frac{b^2}{N}\langle N_1(N-N_1)\rangle}$$

Οριακή περίπτωση γραμμικής αλυσίδας (έλεγχος):

$$\langle N_1\,(N-N_1)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} N_1(k)\,[N-N_1(k)]$$

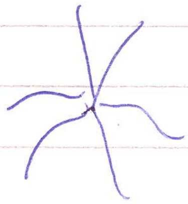
$\downarrow$ ολοκλήρωμα

$$= \frac{1}{N}\int_0^N N_1(N-N_1)\,dN_1 = \int_0^N N_1\,dN_1 - \frac{1}{N}\int_0^N N_1^2\,dN$$

$$= \frac{N^2}{2} - \frac{N^2}{3} = \frac{N^2}{6}$$

$$\Rightarrow \langle R_g^2\rangle = \frac{Nb^2}{6}$$

Συμμετρικό αστεροειδές:



f , N μονομερή, b ~~[illegible]~~ συνολικά

Ίσοι, ισοδύναμοι κλάδοι.

Kramers: $\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N} \langle N_1 (N-N_1) \rangle$

Ανά κλάδο: ιδανική αλυσίδα με $\frac{N}{f}$ μονομερή

Για κάθε κλάδο (όλοι ίδιοι):

$$\langle N_1 (N-N_1) \rangle = \frac{1}{N/f} \int_0^{N/f} N_1 (N-N_1)\, dN_1 =$$

$$= \frac{N}{N/f} \int_0^{N/f} N_1\, dN_1 - \frac{1}{N/f} \int_0^{N/f} N_1^2\, dN_1$$

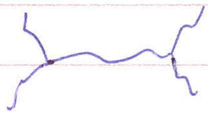
$$= f \frac{N^2}{2f^2} - \frac{f}{N} \frac{N^3}{f^3 3} = \frac{N^2}{2f} - \frac{N^2}{3f^2} = \frac{N^2 (3f-2)}{6f^2}$$

Άρα, $\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nb^2}{6} \left(\frac{3f-2}{f^2} \right)$

Σύγκριση με γραμμικό: $\langle R_g^2 \rangle_{star} < \langle R_g^2 \rangle_{linear}$ by $\frac{3f-2}{f^2}$

Πολυμερές τύπου H

Κάθε τμήμα έχει $\frac{N}{5}$ μονομερή, b.



$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N} \langle N_1 (N-N_1) \rangle$$

Ξεχωριστά για κάθε (ίσο) κλάδο και για το μεσαίο τμήμα:

$$\langle N_1(N-N_1) \rangle = \frac{4}{N} \int_0^{N/5} N_1(N-N_1)\, dN_1 + \frac{1}{N} \int_{\frac{2N}{5}}^{3N/5} N_1(N-N_1)\, dN_1$$

$$= \frac{N^2}{2 \cdot 25} - \frac{N^2}{3 \cdot 125} + \frac{N^2}{2}\left(\frac{9}{25} - \frac{4}{25}\right) - \frac{N^3}{3}\left[\frac{27}{125} - \frac{8}{125}\right]$$

$$= \frac{89}{750} N^2$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{89}{125} \frac{N b^2}{6}$$