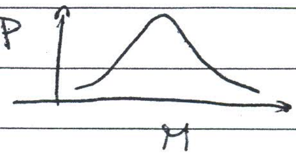
ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ : Κατανομή διανυσμάτων άκρου-άκρου

Αναλογία M_n, M_w



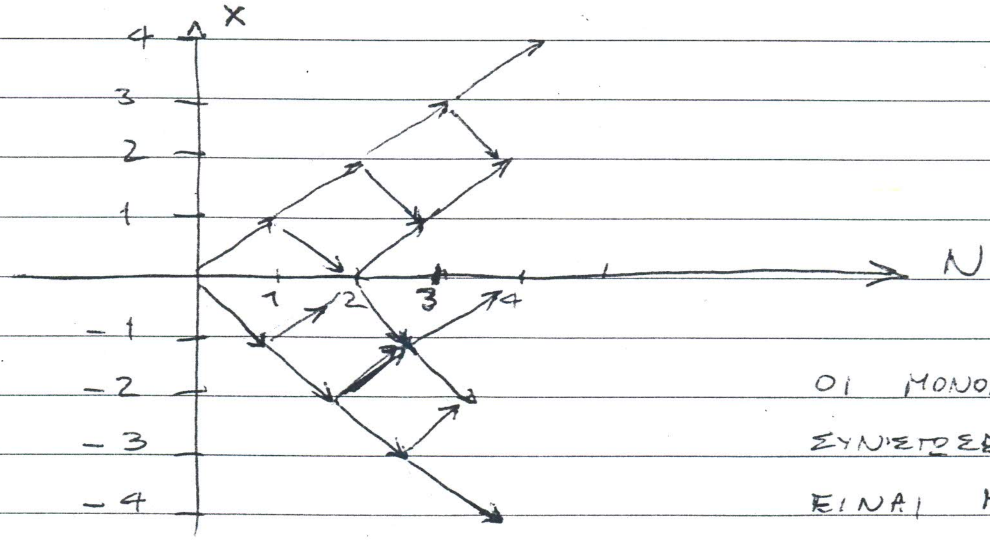
$\frac{M_w}{M_n}$

$\langle R_g^2 \rangle$, $\langle R^2 \rangle$ Κατανομή ?

Θεωρούμε ιδανική αλυσίδα.
Κάθε δυνατή διαμόρφωση αναπαρίσταται σαν τυχαίος περίπατος (random walk), δηλ. ένα σωματίδιο που κάνει τυχαία βήματα.
Αν το κάθε βήμα είναι σταθερό (ίδιο) και η διεύθυνσή του ανεξάρτητη (των προηγουμένων βημάτων), η τροχιά αυτού του τυχαίου περιπάτου είναι μία διαμόρφωση της ελεύθερα προσδεδεμένης αλυσίδας.
Δηλαδή Στατιστική ιδανικής αλυσίδας = Στατιστική τυχαίου περιπάτου

Παράδειγμα   Θεωρούμε τυχαίο περίπατο σε ένα πλέγμα όπου κάθε βήμα έχει ανεξάρτητες Καρτεσιανές συντεταγμένες +1 ή −1.

Σε προβολή στην συντεταγμένη x, ο μονοδιάστατος τυχαίος περίπατος σαν συνάρτηση του αριθμού βημάτων N (για N=4 και όλες τις πιθανές τροχιές) είναι:



ΟΙ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΣΥΝΙΣΤΩΣΕΣ (ΣΤΟΙΧΕΙΑ) ΕΙΝΑΙ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΕΣ

Αντιστοιχία Περπάτημα μεθυσμένου σε στενό δρόμο.

$W(N,x)$ αριθμός διαφορετικών πιθανών τροχιών (για να πάμε από την αρχή στη θέση x με N βήματα)

π.χ Μετά το πρώτο βήμα είμαστε στη θέση $x=+1$ ή $x=-1$. $\Rightarrow$ $W(1,1)=W(1,-1)=1$

Γιά τα πρώτα 4 βήματα, οι αριθμοί τροχιών $W(N,x)$ είναι:

	N=1	N=2	N=3	N=4
x = −4	0	0	0	1
−3	0	0	1	0
−2	0	1	0	4
−1	1	0	3	0
0	0	2	0	6
1	1	0	3	0
2	0	1	0	4
3	0	0	1	0
4	0	0	0	1

Γενική έκφραση για το $W(N,x)$:
Οποιαδήποτε τροχιά αποτελείται από N_+ βήματα στη κατεύθυνση $+x$ και N_- στη $-x$. Ο συνολικός αριθμός βημάτων είναι $N=N_+ + N_-$. Η τελική θέση του περίπατου καθορίζεται από $x = N_+ - N_-$.

Ο συνολικός αριθμός τροχιών $W(N,x)$ είναι ο αριθμός των συνδυασμών των βημάτων N_+ και N_- που οδηγούν στη θέση x σε σύνολο N βημάτων. Αυτός ο αριθμός δίδεται από:

$$W(N,x) = \frac{(N_+ + N_-)!}{N_+!\,N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+x}{2}\right)!\left(\frac{N-x}{2}\right)!}$$

Ο συνολικός αριθμός περιπάτων N-βημάτων είναι 2^N (επειδή σε κάθε βήμα υπάρχουν 2 πιθανότητες που είναι ανεξάρτητες από βήμα σε βήμα). Όλοι αυτοί οι περίπατοι είναι το ίδιο πιθανοί, άρα η πιθανότητα να βρεθούμε στη θέση x μετά από N βήματα είναι:

$$\frac{W(N,x)}{2^N} = \frac{1}{2^N}\,\frac{N!}{\left(\frac{N+x}{2}\right)!\left(\frac{N-x}{2}\right)!}$$

Ακριβής κατανομή πιθανότητας για μονοδιάστατο τυχαίο περίπατο. Για κάθε N η μεγαλύτερη πιθανότητα είναι υψηλότερη στο $x=0$ γιά άρτιο N και $x=\pm 1$ γιά περιττό N.
Η πιθανότητα αυτή μειώνεται γρήγορα για μεγάλο $|x|$. Συνεπώς, εξυπηρετεί να χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση του Gauss γιά τη συνάρτηση κατανομής, που ισχύει για $x \ll N$.

Ανάλυση:

$$\ln\left[\frac{W(N,x)}{2^N}\right] = -N\ln 2 + \ln(N!) - \ln\left(\frac{N+x}{2}\right)! - \ln\left(\frac{N-x}{2}\right)!$$

χρήση ορισμού συνάρτησης παραγοντικού:

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{N+x}{2}\right)! = \ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}+1\right)\left(\frac{N}{2}+2\right)\cdots\left(\frac{N}{2}+\frac{x}{2}\right)\right] \\ \qquad = \ln\left(\frac{N}{2}\right)! + \sum_{s=1}^{x/2}\ln\left(\frac{N}{2}+s\right) \\ \ln\left(\frac{N-x}{2}\right)! = \ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \sum_{s=1}^{x/2}\ln\left(\frac{N}{2}+1-s\right) \end{cases}$$

$$\ln\left[\frac{W(N,x)}{2^N}\right] = -N\ln 2 + \ln(N!) - \ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \sum_{s=1}^{x/2}\ln\left(\frac{N}{2}+s\right)$$

$$- \ln\left(\frac{N}{2}\right)! + \sum_{s=1}^{x/2}\ln\left(\frac{N}{2}+1-s\right)$$

$$= -N\ln 2 + \ln(N!) - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \sum_{s=1}^{x/2}\ln\left(\frac{N/2+s}{N/2+1-s}\right)$$

Αλλά $|y| << 1 \Rightarrow \ln(1+y) \simeq y$

άρα: $\ln\left[\frac{\frac{N}{2}+s}{\frac{N}{2}+1-s}\right] = \ln\left[\frac{1+\frac{2s}{N}}{1+\frac{2}{N}-\frac{2s}{N}}\right]$

$$= \ln\left[1+\frac{2s}{N}\right] - \ln\left[1-\frac{2s}{N}+\frac{2}{N}\right]$$

(γιά $s << \frac{N}{2}$)

$$\simeq \frac{2s}{N} + \frac{2s}{N} - \frac{2}{N} = \frac{4s}{N} - \frac{2}{N}$$

$\therefore$ $\ln\left[\frac{W(N,x)}{2^N}\right] = -N\ln 2 + \ln(N!) - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \sum_{s=1}^{x/2}\left(\frac{4s}{N} - \frac{2}{N}\right)$

$$= -N\ln 2 + \ln(N!) - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \frac{4}{N}\sum_{s=1}^{x/2} s + \frac{2}{N}\sum_{s=1}^{x/2} 1$$

$$= -N\ln 2 + \ln(N!) - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \frac{4}{N}\left[\frac{\frac{x}{2}\left(\frac{x}{2}+1\right)}{2}\right] + \frac{x}{N}$$

$$= -N\ln 2 + \ln(N!) - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \frac{x^2}{2N}$$

Για μεγάλα $N \longrightarrow$ χρήση προσέγγισης Stirling:

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Προσέγγιση Gauss:

$$\frac{W(N,x)}{2^N} \simeq \frac{1}{2^N}\,\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}\,\exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right)$$

$$\frac{1}{2^N}\,\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!} \simeq \frac{1}{2^N}\,\frac{\sqrt{2\pi N}\;N^N\exp(-N)}{\left[\sqrt{\pi N}\left(\frac{N}{2}\right)^{N/2}\exp(-N/2)\right]^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

Τελικό αποτέλεσμα γιά "Γκαουσιανή Κατανομή Πιθανότητας":

$$\boxed{\frac{W(N,x)}{2^N} \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\,\exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right)}$$

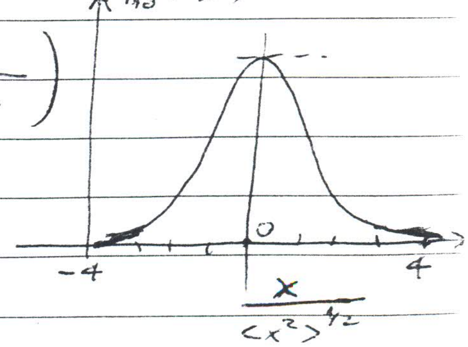
Από προηγούμενο πίνακα, η απόσταση μεταξύ μη-μηδενικών τιμών του $W(N,x)$ στον άξονα x είναι 2.
Ορίζουμε τη συνάρτηση κατανομής πιθανότητας (probability distribution function) $P_{1d}(N,x)$ σαν την πιθανότητα $P(N,x)\,dx$ να βρεθούμε (η τροχιά) στό διάστημα dx στον άξονα x.
Συνεπώς,

$$P_{1d}(N,x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\,\exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right)$$

Μέση τετραγωνική απόσταση (μετά N βήματα):

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{1d}(N,x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right)dx = N$$

$$\therefore\quad P_{1d}(N,x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}}\,\exp\left(\frac{-x^2}{2\langle x^2\rangle}\right)$$

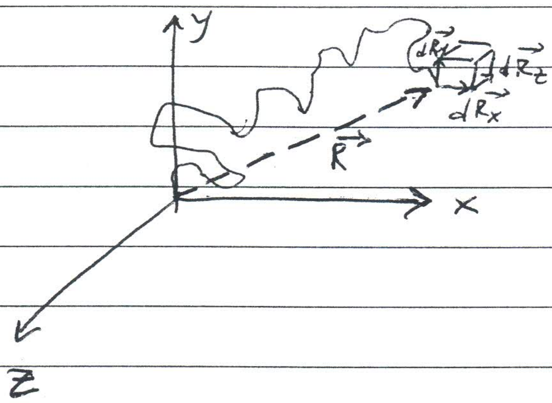


Maximum σε $x=0$

Σύντομη απότομη πτώση γιά $x > \langle x^2\rangle^{1/2}$

ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΣΕ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΤΥΧΑΙΟ ΠΕΡΙΠΑΤΟ:

Πιθανότητα περίπατου που αρχίζει από την αρχή του συστήματος (xyz) συντεταγμένων, τελειώνει μετά N βήματα, το κάθε βήμα με μέγεθος b, μέσα σε όγκο $dR_x dR_y dR_z$ (που αντιστοιχεί στο διάνυσμα μετατόπισης $\vec{R}$: $P_{3d}(N,\vec{R})\, dR_x dR_y dR_z$



Οι 3 συνιστώσες του τρισδιάστατου τυχαίου περίπατου είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους ⇒ η 3d πιθανότητα (συνάρτηση κατανομής πιθανότητας) είναι το γινόμενο των τριών ανεξάρτητων 1d πιθανοτήτων.

$$P_{3d}(N,\vec{R})\,dR_x dR_y dR_z = P_{1d}(N,R_x)\,dR_x\, P_{1d}(N,R_y)\,dR_y\, P_{1d}(N,R_z)\,dR_z$$

Ιδανική ελεύθερα προσδεδεμένη αλυσίδα ⇒ απόσταση άκρου-άκρου είναι: $\langle \vec{R}^2 \rangle = N b^2$

↑ μονομερή ή βήματα περιπάτου, μεγέθους b έκαστο

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = N b^2$$

Λόγω ισοδυναμίας των 3 συνιστωσών ⇒ $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3}$

$$P_{1d}(N,R_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle R_x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{R_x^2}{2\langle R_x^2 \rangle} \right)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2\pi N b^2}}\, \exp\left[-\frac{3R_x^2}{2Nb^2} \right]$$

Γενίκευση για $\vec{R}$ (γινόμενο των 3 P_{1d}):

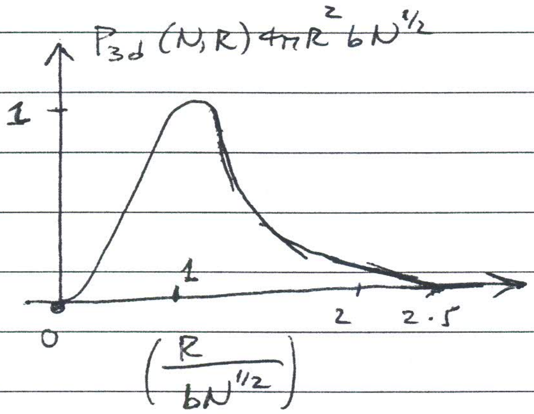
$$P_{3d}(N,\vec{R}) = \left[\frac{3}{2\pi N b^2}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3[R_x^2+R_y^2+R_z^2]}{2Nb^2}\right]$$

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

όπου $\langle R_i \rangle = 0$

Σφαιρικές συντεταγμένες:

$$P_{3d}(N,R)\,4\pi R^2 dR = 4\pi\left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) R^2 dR$$



πιθανότητα $\vec{R}$ να είναι σε σφαιρικό φλοιό μεταξύ ακτίνων R και $R+dR$.

Απόσταση άκρου-άκρου

Η προσέγγιση Gauss ισχύει για $|\vec{R}| << R_{max} = Nb$

Για $|\vec{R}| > Nb$ δεν ισχύει η άνω πιθανότητα.
Τότε, $P_{3d}(N,R) \equiv 0$ για $R > Nb$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Boltzmann: Εντροπία $S = k \ln \Omega$

Ω = αριθμός καταστάσεων

$\Omega(N,\vec{R})$ = αριθμός διαμορφώσεων ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας N μονομερών με απόσταση άκρων-άκρων $\vec{R}$.

Τότε: $S(N,\vec{R}) = k \ln \Omega(N,\vec{R})$

Συνάρτηση κατανομής πιθανότητας: Κλάσμα όλων των διαμορφώσεων με απόσταση άκρων-άκρων μεταξύ $\vec{R}$ και $\vec{R} + d\vec{R}$:

$$P_{3d}(N,\vec{R}) = \frac{\Omega(N,\vec{R})}{\int \Omega(N,\vec{R})\, d\vec{R}}$$

Εντροπία ιδανικής αλυσίδας:

$$\Rightarrow S(N,\vec{R}) = k \ln P_{3d}(N,\vec{R}) + k \ln\left[\int \Omega(N,\vec{R})\, d\vec{R}\right]$$

$$\Rightarrow S(N,\vec{R}) = -\frac{3}{2}k\frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + \underbrace{\frac{3}{2}k \ln\left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right) + k \ln\left[\int \Omega(N,\vec{R})\, d\vec{R}\right]}$$

αυτοί οι 2 όροι εξαρτώνται από το N, αλλά ΟΧΙ από το $\vec{R}$

$\Rightarrow$ τους ονομάζουμε $S(N,0)$

$$\therefore\ S(N,\vec{R}) = -\frac{3}{2}k\frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N,0)$$

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz: $F = U - TS$

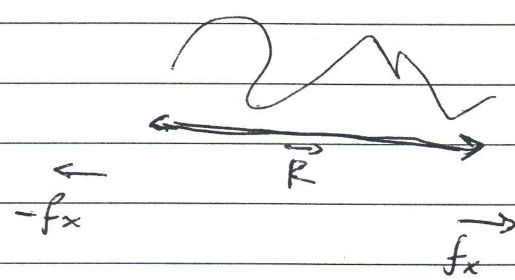
$$F(N,\vec{R}) = U(N,\vec{R}) - TS(N,\vec{R})$$

Για ιδανική αλυσίδα: Ποτέ αλληλεπιδράσεις μεγάλου εύρους (long range). Άρα $U(N,\vec{R})$ ανεξάρτητο του $\vec{R}$ (όχι ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ μονομερών). $\therefore$ $F(N,0) = U(N,0) - TS(N,0)$

και συνεπώς: $F(N,\vec{R}) = \frac{3}{2} kT \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + F(N,0)$

$F(N,0)$ ελεύθερη ενέργεια αλυσίδας με τα δύο άκρα στο ίδιο σημείο.
Ο μεγαλύτερος αριθμός διαμορφώσεων αντιστοιχεί σε $\vec{R} = 0$.
Ο αριθμός μικραίνει όταν μεγαλώνει το $\vec{R}$.

$F(N,\vec{R}) \sim \vec{R}^2 \Rightarrow$ εντροπική ελαστικότητα ιδανικής αλυσίδας ακολουθεί το νόμο του Hook.



Κρατάμε την αλυσίδα σε σταθερό $\vec{R}$
Στην κατεύθυνση x:

$$f_x = \frac{\partial F(N,\vec{R})}{\partial R_x} = \frac{3kT}{Nb^2} R_x$$

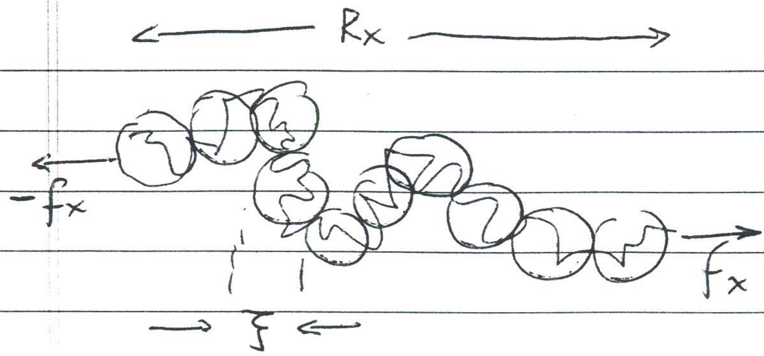
Γενικά: $$\vec{f} = \underbrace{\frac{3kT}{Nb^2}}_{\text{σταθερά εντροπικού ελατηρίου για ιδανική αλυσίδα}} \vec{R}$$

$\propto T \longrightarrow$ εντροπική ελαστικότητα
$\uparrow N, \uparrow b, \uparrow b \Rightarrow$ ευκολία έκτασης αλυσίδας

<u>Εντροπική Ελαστικότητα</u>: ιδιαιτερότητα πολυμερών

Η δύναμη μεγαλώνει καθώς η αλυσίδα εκτείνεται γιατί υπάρχουν λιγότερες πιθανές διαμορφώσεις για μεγαλύτερες αποστάσεις άκρου-άκρου.
Νόμος Hook: Ισχύει γιά $|\vec{R}| \ll R_{max} = Nb$

Έκταση Αλυσίδας



Βασική ιδέα

Η εντροπία διαμόρφωσης αλυσίδας προέρχεται κυρίως από τοπική ελευθερία διαμόρφωσης σε μικρά μεγέθη.

Για τυχαίους περιπάτους με απόσταση άκρου-άκρου $R > bN^{1/2}$ μπορούμε να τους θεωρήσουμε σαν διαδοχική σειρά μικρών τμημάτων μεγέθους ξ.

Τα τμήματα αυτά δεν επηρεάζονται (διαταράσσονται) από την έκταση. Λέγονται blobs (tension blobs).

Το κάθε τμήμα έχει g ~~μονομερή~~ μονομερή και ακολουθεί στατιστική ιδανικής αλυσίδας ώστε:

$$\xi^2 = b^2 g$$

Η αλυσίδα έχει $\frac{N}{g}$ τμήματα που θεωρούμε ότι διατάσσονται σε σειρά στην διεύθυνση της έκτασης:

$$R_x \simeq \xi \frac{N}{g} \simeq \frac{Nb^2}{\xi} \Rightarrow \begin{cases} \xi \simeq \dfrac{Nb^2}{R_x} \\[2ex] g = \dfrac{N^2 b^2}{R_x^2} \end{cases}$$

Αλλαγή διαμόρφωσης αλυσίδας από τυχαίος περίπατος σε μικρή κλίμακα σε εκταμένη αλυσίδα σε μεγάλη κλίμακα.
Το όριο αλλαγής είναι το μήκος του tension blob ξ.

Τροχιά εκταμένης αλυσίδας: Blobs πάνε σε συγκεκριμένη και όχι τυχαία κατεύθυνση κατά μήκος του άξονα x.
Άρα περιορίζεται ένας βαθμός ελευθερίας ανά tension blob.

Ελεύθερη ενέργεια αλυσίδας $\sim kT/_{blob}$:

$$F \approx kT \frac{N}{g} \simeq kT \frac{R_x^2}{Nb^2}$$

Δύναμη έκτασης αλυσίδας:

$$f_x = \frac{\partial F}{\partial R_x} \simeq kT \frac{R_x}{Nb^2} \simeq \frac{kT}{\xi}$$

Έκταση στην κατεύθυνση x $\Rightarrow$ directed random walk των tension blobs

Αλλά, κανονικό random walk σε y, z:

$$\langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \xi^2 \frac{N}{g} \simeq Nb^2$$

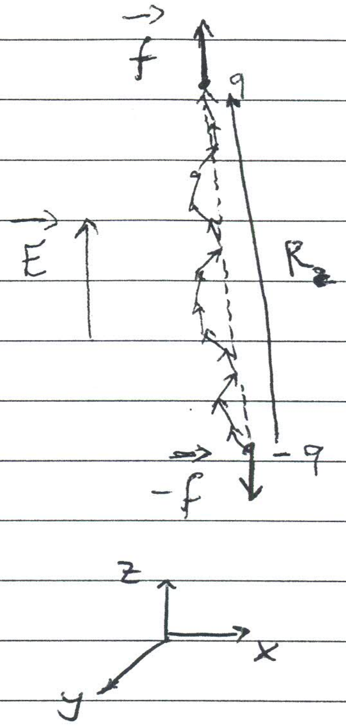
Hooke: ισχύει γιά $R_x \ll R_{max} = Nb$

Όριο γραμμικής περιοχής αντιστοιχεί σε δύναμη

$$\frac{kT}{b} \simeq 4 \times 10^{-12} N \qquad (b = 1nm)$$

(DNA διπλής έλικας $b \simeq 100\,nm$).

Μη-γραμμική δύναμη



Ελεύθερα προσδεδεμένη αλυσίδα N, b
Δύο αντίθετα φορτία +q, −q στα άκρα
Σταθερό ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E}$ κατά μήκος z.

Αγνοούμε άμεση αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των φορτίων.

Τότε: $\vec{f} = q\vec{E}$ και $-\vec{f}$

Διαφορετικές διαμορφώσεις της αλυσίδας δεν είναι ισοπίθανες γιατί αντιστοιχούν σε διαφορετική ενέργεια της αλυσίδας στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Ενέργεια αλυσίδας

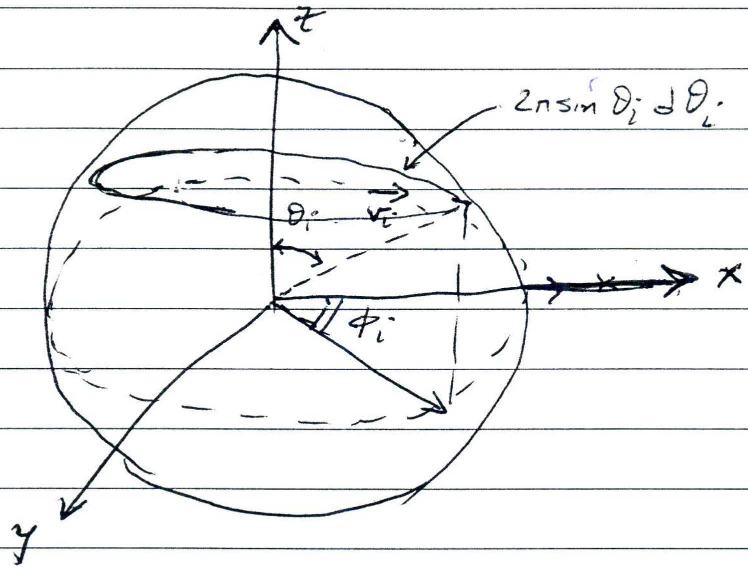
$$U = -q\vec{E}\cdot\vec{R} = -\vec{f}\cdot\vec{R} = -fR_z$$

Αυτό είναι ίσο με το έργο ~~της~~ αλυσίδας για να κρατήσει μακριά τα φορτία σε απόσταση $\vec{R}$ στο πεδίο $\vec{E}$.

Διαφορετικές διαμορφώσεις έχουν διαφορετικούς ~~στατιστικούς~~ παράγοντες Boltzmann $\exp(-U/kT)$, των οποίων το άθροισμα για όλες τις πιθανές διαμορφώσεις είναι η συνάρτηση επιμερισμού (partition function):

$$Z = \sum_{\text{καταστάσεις}} \exp\left(-U/kT\right) = \sum_{\text{κατάσταση}} \exp\left(fR_z/kT\right)$$

Στο μοντέλο ελεύθερα προσδεδεμένης αλυσίδας, διαφορετικές διαμορφώσεις αντιστοιχούν σε διαφορετικούς προσανατολισμούς των διανυσμάτων δεσμού $\vec{r}_i$ στο χώρο.
Σε σφαιρικές συντεταγμένες:



$\vec{r}_i : (\theta_i, \varphi_i)$

Συνεπώς, $$Z = \sum_{\text{καταστάσεις}} \exp\left(\frac{fR_z}{kT}\right) = \int \exp\left(\frac{fR_z}{kT}\right) \prod_{i=1}^{N} \sin\theta_i \, d\theta_i \, d\varphi_i$$

και $$R_z = \sum_{i=1}^{N} b\cos\theta_i$$

ώ $$Z(T,f,N) = \int \exp\left[\frac{fb}{kT}\sum_{i=1}^{N}\cos\theta_i\right] \prod_{i=1}^{N} \sin\theta_i \, d\theta_i \, d\varphi_i$$

$$= \left[\int_0^{\pi} 2\pi \sin\theta_i \exp\left(\frac{fb}{kT}\cos\theta_i\right) d\theta_i\right]^N$$

$$= \left[\frac{2\pi}{fb/kT}\left(\exp\left(\frac{fb}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{fb}{kT}\right)\right)\right]^N$$

$$= \left[\frac{4\pi \sinh(fb/kT)}{fb/kT}\right]^N$$

Χρήση ελεύθερης ενέργειας Gibbs (σταθερή δύναμη $\vec{f}$ και όχι $\vec{R}$)

$$\begin{cases} \vec{R} \longrightarrow \text{ισόθερμο δείγμα} \\ \vec{f} \longrightarrow \text{ισοβαρές δείγμα} \end{cases}$$

$$G(T,f,N) = -kT \ln Z(T,f,N)$$

$$= -kTN \left[\ln\left(4\pi \sinh\left(\frac{fb}{kT}\right)\right) - \ln\left(\frac{fb}{kT}\right) \right]$$

Τότε, $$\langle R \rangle = -\frac{\partial G}{\partial f} = bN \underbrace{\left[\coth\left(\frac{fb}{kT}\right) - \frac{1}{fb/kT} \right]}_{\text{συνάρτηση Langevin}}$$

$$\mathcal{L}(\beta) = \coth(\beta) - \frac{1}{\beta}$$

Η συνάρτηση Langevin συνδέει την μέση έκταση της αλυσίδας $\frac{\langle R \rangle}{R_{max}}$ με την δύναμη έκτασης $\frac{fb}{kT}$ για μια ελεύθερα προσδεδεμένη αλυσίδα.

Μικρές εκτάσεις: $\langle R \rangle \ll R_{max} = bN \Rightarrow \mathcal{L}(\beta) \simeq \frac{\beta}{3}$ $(\beta \ll 1)$

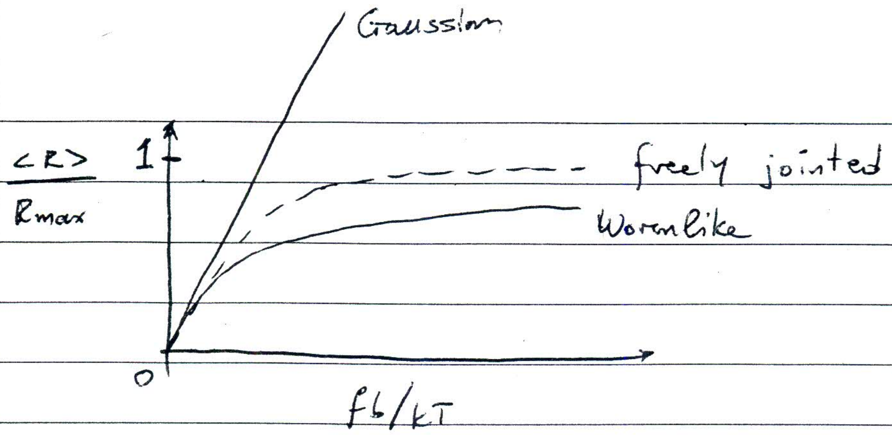
$$\Downarrow$$

$$\frac{\langle R \rangle}{bN} = \frac{fb}{3kT} \quad \text{Hook}$$

Μεγάλες εκτάσεις: $f \gg \frac{kT}{b}$ $\qquad \mathcal{L}(\beta) \simeq 1 - \frac{1}{\beta}$ $\quad (\beta \gg 1)$

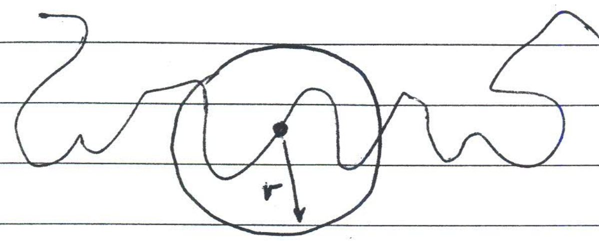
$$\Rightarrow \frac{\langle R \rangle}{R_{max}} \simeq 1 - \frac{kT}{fb}$$

ή $$\frac{fb}{kT} \simeq \frac{R_{max}}{R_{max} - \langle R \rangle}$$ για $$1 - \frac{\langle R \rangle}{R_{max}} \ll 1$$



Worm-like (προσεγγιστικά): $\frac{fb}{kT} \simeq \frac{2\langle R\rangle}{R_{max}} + \frac{1}{2}\left(\frac{R_{max}}{R_{max}-\langle R\rangle}\right)^2 - \frac{1}{2}$

Συσχετίσεις ζεύγους (pair correlations) ιδανικής αλυσίδας



r: εύρος κλιμάκωσης

Μονομερή που αντιστοιχούν στη σφαίρα ακτίνας r είναι:

$$m \simeq \left(\frac{r}{b}\right)^2$$ (τυχαίος περίπατος)

Αριθμητική πυκνότητα μονομερών στο όγκο r^3 είναι m/r^3.

Πιθανότητα εύρεσης μονομερούς σε μοναδιαίο όγκο ακτίνας r (δηλ. απόσταση r από δεδομένο μονομερές) είναι η συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους $g(r)$.

$$g(r) \simeq \frac{m}{r^3} \simeq \frac{1}{r b^2}$$

Ακριβής υπολογισμός $\Rightarrow g(r) = \dfrac{3}{\pi r b^2}$

$r \uparrow \Rightarrow g(r) \downarrow$ ∴ Μεγάλα κουβάρια (coils) είναι "άδεια".

Γεωμετρική διάσταση fractal D $\Rightarrow m \sim r^D$

$$g(r) \simeq \frac{m}{r^3} \sim r^{D-3}$$