

ΜΕΙΓΜΑΤΑ - Όριο χαμηλής σύστασης

A/B σύστημα με μικρή σύσταση A ( $\phi \ll 1$ )

$$\Delta \bar{F}_{mix} = kT \left[ \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

Ανάπτυξη σε σειρά:  $\phi \ll 1 \Rightarrow \ln(1-\phi) \approx -\phi - \frac{\phi^2}{2} - \frac{\phi^3}{3} - \dots$

$$\Rightarrow \Delta \bar{F}_{mix} = kT \left[ \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \phi \left( \chi - \frac{1}{N_B} \right) + \frac{\phi^2}{2} \left( \frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{3N_B} + \dots \right]$$

Σύνδεση με οσμωτική πίεση (των A μορίων):  $\Pi = - \left. \frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial V} \right|_{n_A}$

Για πολυμερές A:  $n_A, N_A, b, \phi \Rightarrow \phi = \frac{b^3 n_A N_A}{V}$

$$\Rightarrow \partial V = b^3 n_A N_A \partial \left( \frac{1}{\phi} \right) = - \frac{b^3 n_A N_A}{\phi^2} \partial \phi$$

Σύνολο μοномерών (θέσεις πλέγματος)  $n = \frac{n_A N_A}{\phi}$

Αυτό οδηγεί σε:

$$\Pi = - \left. \frac{\partial (n \Delta \bar{F}_{mix})}{\partial V} \right|_{n_A} = \frac{\phi^2}{b^3 n_A N_A} \left. \frac{\partial (n_A N_A \Delta \bar{F}_{mix} / \phi)}{\partial \phi} \right|_{n_A}$$

$$= \frac{\phi^2}{b^3} \left. \frac{\partial (\Delta \bar{F}_{mix} / \phi)}{\partial \phi} \right|_{n_A}$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{kT}{b^3} \left[ \frac{\phi}{N_A} + \frac{\phi^2}{2} \left( \frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{3N_B} + \dots \right] \quad \left( \text{ισχύει για } \phi \ll 1 \right)$$

Εναλλακτική περιγραφή στη μορφή ανάπτυξης virial ως προς την αριθμητική πυκνότητα των μοномерών A,  $c_n = \frac{\phi}{b^3}$ :

$$\Pi = kT \left[ \frac{c_n}{N_A} + \left( \frac{1}{N_B} - 2\chi \right) b^3 \frac{c_n^2}{2} + \frac{b^6}{3N_B} c_n^3 + \dots \right] = kT \left[ \frac{c_n}{N_A} + v c_n^2 + w c_n^3 + \dots \right]$$

όπου 
$$\begin{cases} v = \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi\right) b^3 & \text{εξαιρετέος όγκος (κλιμακωδικοί 2-σωμάτων)} \\ w = \frac{b^6}{3N_B} & \text{αλληλεπιδράσεις 3 σωμάτων} \end{cases}$$

Πρώτος όρος (γραμμικός σε  $c_n$ )  $\Rightarrow \pi = kT \frac{c_n}{N_A} = kT v$  van't Hoff

Η οσμωτική πίεση του Α μπορεί να θεωρηθεί και σαν οφειλόμενη στην μειωμένη μεταφορική ~~εντροπία~~ εντροπία των μορίων Α (λόγω περιορισμού από Β).

Εφαρμογή σε πολυμερικά διαλύματα:  $N_A = N, N_B = 1 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \pi = \frac{kT}{b^3} \left[ \frac{\phi}{N} + (1-2\chi) \frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^3}{3} + \dots \right]$$

Στη θερμοκρασία  $\theta \Rightarrow \chi = 1/2 \Rightarrow$  οι αλληλεπιδράσεις 2 σωμάτων μηδενίζονται.  
 $\Rightarrow v = (1-2\chi)b^3 = 0$

Για  $\chi < 1/2 \Rightarrow$  οι αλληλεπιδράσεις 2 σωμάτων αυξάνουν τον  $\pi$  σε αρτικό διάλυμα.

Συμπέρασμα: Μέτρηση  $\pi \Rightarrow$  πληροφορία για  $\chi$  (κλιμακωδικοί).

$$\frac{v}{b^3} = \frac{zA_2 M_0^2}{b^3 N_{Av}} \approx 1-2\chi \approx \frac{T-\theta}{T}$$

$$\left[ c = \frac{M_0 \phi}{(b^3 N_{Av} \rho_0)} \right]$$

$M = M_0 N$

Μείωση του  $\chi \Rightarrow \pi \uparrow$  (πολυμερές προτιμάει διαλυτό)

Η άνω ανάπτυξη (μέσω πεδίων) ισχύει κοντά στη θερμοκρασία  $\theta$  ( $T > 0$ ) σε καλό διαλύμα. Για  $T \gg \theta \Rightarrow A_2$  σχετίζεται με όγκο σφαιρίδας και όχι τον εξαιρετέο όγκο.

Τύγματα: Διερέως μείγμα A/B με μικρό κλάσμα αμοιδων βαθμύ πολυμερισμού  $N_A$  σε τήγμα αμοιδων  $N_B$ .  
 Στη περίπτωση αυτή, εφόσον A και B είναι χημικά όμοια,  $\chi = 0$  και έτσι ο εξαερετός όγκος έχει μόνο εντροπιική συνεισφορά:  $v = \frac{b^3}{N_B}$

Αυτό εμφράζει τις αλληλεπιδράσεις εξαερετόν όγκον του A με τον εαυτό του σε τήγμα του B.

Μικρή τιμή της παραμέτρων αυτής σημαίνει ότι η αμοιδα συσχεύεται να διακρίνει όμοιες σταφές A-A από ανόμοιες (διαφορετικές  $N_A, N_B$ ) A-B.

Σημαντικό αποτέλεσμα (διατυπώθηκε από τον Flory):

Τύγματα μεγάλων αμοιδων έχουν εξαερετικό μικρό εξαερετό όγκο  $v \approx 0$  και έχουν (σχεδόν) ιδανικές διαμορφώσεις.

Επίδραση κληλεπιδράσεων στις διαμορφώσεις αμοιδας A στο A/B:

Ξεκινάμε από το θερμικό blob  $\zeta_T = b g_T^{3/2}$  (ιδανικά)

Οι αλληλεπιδράσεις εξαερετόν όγκον στο θερμικό blob είναι  $kT$ :

$$kT v \frac{g_T^2}{\zeta_T^3} \approx kT \frac{v}{b^3} \frac{g_T^2}{g_T^{3/2}} \approx kT$$

Αριθμός μονομερών ανά θερμικό blob  $g_T \approx \frac{b^6}{v^2} = N_B^2$

Συνεπώς,  $\zeta_T = b g_T^{1/2} \approx b N_B$

Διάφορες Περιπτώσεις: Αν η αμοιδα-A είναι μικρότερη από το θερμικό blob

( $N_A < N_B^2$ ), η διαμόρφωσή της είναι ιδανική.

Αν  $N_A = N_B$  (μονοδιάσπαρτο τήγμα)  $\Rightarrow$  ιδανική

Σε ελαφρά πολυδιάσπαρτο  $\Rightarrow$  ιδανική.

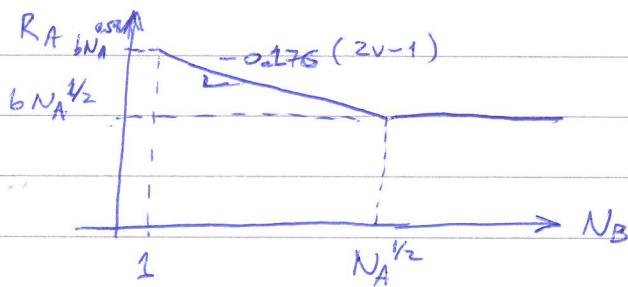
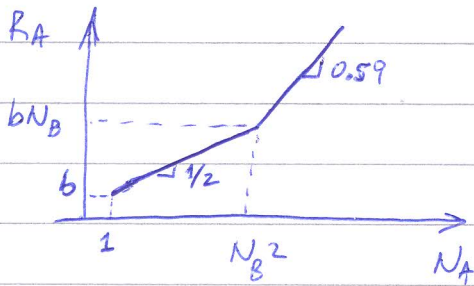
Μεγάλες-A αμοιδες σε μικρές B,  $N_A > N_B^2 \Rightarrow$  σπινθίριες (μεγαλύτερες του blob) κατά διατύπη (διόγκωση)

Διογκωμένες Α-αγορές σημαίνει:  $R_A \approx \bar{J}_T \left( \frac{N_A}{g_T} \right)^\nu$   $\nu \approx 0.59$  (Flory)

$$\approx b N_B \left( \frac{N_A}{N_B^2} \right)^\nu$$

$$= \frac{b}{N_B^{2\nu-1}} N_A^\nu = b N_A^{1/2} \left( \frac{N_A}{N_B^2} \right)^{\nu-1/2}$$

Συντελεστής διογκωσης:  $\frac{R_A}{b N_A^{1/2}} = \left( \frac{N_A}{N_B^2} \right)^{\nu-1/2}$



$N_B = 1 \Rightarrow \bar{J}_T = b \Rightarrow \alpha$  thermal solvent  
 $\Rightarrow R_A = b N_A^{0.59}$

## Διάφορα Πολυμερικά Μείγματα: Πείραματα

Ομογενές μείγμα σε 1 φάση (A/B) με μέση σύσταση A μονομερών  $\bar{\phi}$ .  
 Σε μικρό όγκο με  $n$  μονομερή (συνολικά) έχουμε  $n_A = n\bar{\phi}$  μονομερή A.  
 Διακύμανση σύστασης:  $\delta\phi = \phi - \bar{\phi}$

Αυτή η διακύμανση αντιστοιχεί στη μεταφορά  $\delta n_A$  μονομερών A από το (υπόλοιπο) μείγμα στο μικρό όγκο. Αυτή υλοποιείται με εναλλαγή μονομερών A και B.

$$\delta n_A = n \delta\phi$$

Ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης στο μικρό όγκο:  $\Delta F_{mix}$

Αυτή μπορεί να γραφεί σαν ανάπτυξη σε δυνάμεις του  $\delta\phi$  (παρατασσάμε) σε σχέση με το μέσο  $\bar{\phi}$ .

$$\Delta F_{mix}(\phi) = \Delta F_{mix}(\bar{\phi}) + \frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \phi} \delta\phi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} (\delta\phi)^2 + \dots$$

Μπορούμε να ανταλλάξουμε το  $\delta\phi$  με  $\delta n_A$ :

Για τον γραμμικό όρο:

$$\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \phi} \delta\phi = \frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial n_A} n \delta\phi = \frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial (n\phi)} \delta(n\phi) = \frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial n_A} \delta n_A$$



Δηλ. χημικό δυναμικό μεταβολής  
(εναλλαγής A και B μονομερών)

Αυτή η ανταλλαγή μονομερών αλλάζει την ελεύθερη ενέργεια στο υπόλοιπο μείγμα μέσω του χημικού δυναμικού μεταβολής πολλαπλασιασμένο με την μεταβολή μονομερών στο υπόλοιπο μείγμα,  $(-\delta n_A)$ .

↑  
 $\delta n_A$  εισέρχονται στο μικρό όγκο

$-\delta n_A$  εξέρχονται από το υπόλοιπο μείγμα

Σημείωση: Το υπόλοιπο μείγμα είναι μεγάλο όγκο και η ανταλλαγή  $\delta n_A$  των A μονομερών δεν αλλάζει αισθητά τη σύστασή του.

Μπορούμε τώρα να γράψουμε τη συνολική μεταβολή ελεύθερης ενέργειας  $\delta F$  στο σύστημα λόγω της διακυμάνσης ούστασης:

Είναι το άθροισμα της μεταβολής  $\Delta F_{mix}$  στο μικρό όγκο με  $n$  μονομερή και της μεταβολής  $\Delta F_{mix}$  στο υπόλοιπο μείγμα:

$$\delta F = \Delta F_{mix}(\phi) - \Delta F_{mix}(\bar{\phi}) - \frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \eta_A} \delta \eta_A$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} (\delta \phi)^2 + \dots$$

Η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας είναι  $\delta F \approx kT$  και κατά συνέπεια η μέση τετραγωνική διακύμανση ούστασης είναι:

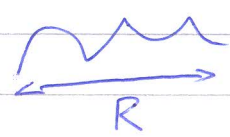
$$\langle (\delta \phi)^2 \rangle \approx kT \left( \frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} \right)^{-1} = \frac{kT}{n} \left( \frac{\partial^2 \bar{\Delta F_{mix}}}{\partial \phi^2} \right)^{-1}$$

↑  $\bar{\Delta F_{mix}}$  (ανά δεσμό πλέγματος)  
→ εντατική ιδιότητα

Συμπέρασμα: αύξηση όγκου (που αντιστοιχεί σε αύξηση  $n$ ) συνεπάγεται μείωση των (θερμικών) διακυμάνσεων συγκέντρωσης (ούστασης). Αντίστοιχα, μικρό  $n \Rightarrow$  μεγάλες διακυμάνσεις.

Οι διακυμάνσεις σχετίζονται με τη συνάρτηση σκέδρασης στο όριο μικρού κωματοδανίσματος ( $q$ ):

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \langle \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \rangle$$

$$S(q) \approx \frac{\langle (\delta \eta_q)^2 \rangle}{n_q} \quad qR \ll 1$$


Μεγαλύτερη  $q$  αλλά  $qR \ll 1 \Rightarrow S(q) = N F(q)$  ↑ σχήμα κερφή

$$S(q) = \frac{\langle (\delta \eta_A)^2 \rangle}{n} = n \langle (\delta \phi)^2 \rangle = kT \left( \frac{\partial^2 \bar{\Delta F_{mix}}}{\partial \phi^2} \right)^{-1}$$

$$n = \left( \frac{1}{qb} \right)^3$$

↑  $S(q \rightarrow 0)$

Αφού  $\delta \phi^2 \sim \frac{1}{n} \Rightarrow S$  παίρνει οριακή πεπερασμένη τιμή (saturation) σε μικρό  $q$ .

Το  $S(0)$  συνδέεται με την ομογενή συμπιεστότητα  $(c \frac{\partial \Pi}{\partial c})$ :

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_T = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots$$

Αλλά  $\Pi = \frac{\partial F}{\partial V}$

$$\Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial \Pi}{\partial c} \sim S^{-1}$$

Συνδέοντας με Flory-Huggins:

$$\frac{1}{S(0)} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} - 2\chi$$

$\Rightarrow$  προσδιορισμός  $\chi$  από  $S(0)$ . [σε ομογενές διάλυμα]

Γενίκευση της άνω σχέσης για οποιοδήποτε  $q$  με χρήση της Random Phase Approximation (RPA) θεωρίας προσέγγισης τυχαίας φάσης:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{N_A \phi P(q, N_A)} + \frac{1}{N_B (1-\phi) P(q, N_B)} - 2\chi$$

Παράγοντας σχήματος ιδανικής αμοιβίας (form factor) κατά Debye:

$$P(q, N) \approx \frac{2}{q^2 \langle R_g^2 \rangle} = \frac{12}{q^2 N b^2} \quad \text{για } q R_g \gg 1$$

Για πολύ μικρά  $q \Rightarrow P(q, N) = 1$  πάντα

Συνδυαστικά:  $\frac{1}{P(q, N)} = 1 + \frac{q^2 N b^2}{12}$

Αυτό οδηγεί σε:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{N_A \phi} + \frac{q^2 b^2}{12 \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} + \frac{q^2 b^2}{12 (1-\phi)} - 2\chi$$

$$\boxed{\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{S(0)} + \frac{q^2 b^2}{12 \phi (1-\phi)}}$$

Γενική έκφραση

Πειράματα σκέδασης σε μικρές γωνίες συνήθως περιγράφονται από τη συνάρτηση Ornstein-Zernike:

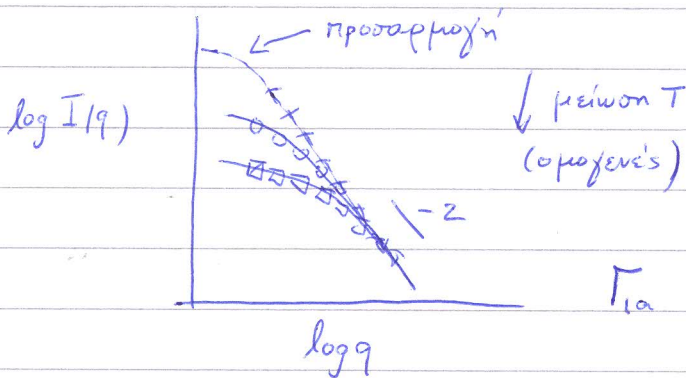
$$S(q) = \frac{S(0)}{1 + q^2 \xi^2}$$

$\xi$  correlation length  
 $\xi$  = μήκος συσχέτισης

Από σύγκριση των άνω:  $\xi = \left[ \frac{6^2 S(0)}{12\phi(1-\phi)} \right]^{1/2}$

Ανάπτυξη:  $q\xi \ll 1 \quad S(q) \rightarrow S(0)$   
 $q\xi \gg 1 \quad S(q) \sim q^{-2}$

Ιδανικά πρέπει να πειράματα να φτάνουν σε μικρά  $q < \frac{1}{\xi}$ .  
 Στην πράξη φτάνουν μέχρι  $q \sim \frac{1}{\xi}$  και πρέπει να γίνει προσαρμογή στα δεδομένα.



$I(q)$  από πειράματα σκέδασης νετρονίων (SANS)  
 $I(q) \sim S(q)$

Για  $q\xi \gg 1 \Rightarrow S(q) = \frac{S(0)}{(q\xi)^2} = \frac{12\phi(1-\phi)}{(q\xi)^2}$

↑ κεντρικό των  $\xi, \chi$   
 (άρα και T).

Επιστροφή στο:

$$\frac{1}{S(0)} = \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} - 2\chi$$

$$\eta' \frac{\phi}{S(0)} = \frac{1}{N_A} + \frac{\phi}{N_B (1-\phi)} - 2\chi\phi$$

Μέτρηση  $\chi$  (SANS):

$$\chi = \frac{v_0}{2} \left[ \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} \right] - \frac{1}{2S(0)}$$

Για πολυμερές διάλυμα  $\Rightarrow N_B = 1, \phi \ll 1$

$$\Rightarrow \frac{\phi}{S(0)} \approx \frac{1}{N_A} + (1-2\chi)\phi$$

Ανάλυση virial πολυμερών διαλυμάτων.