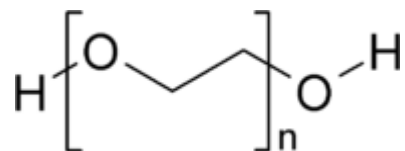
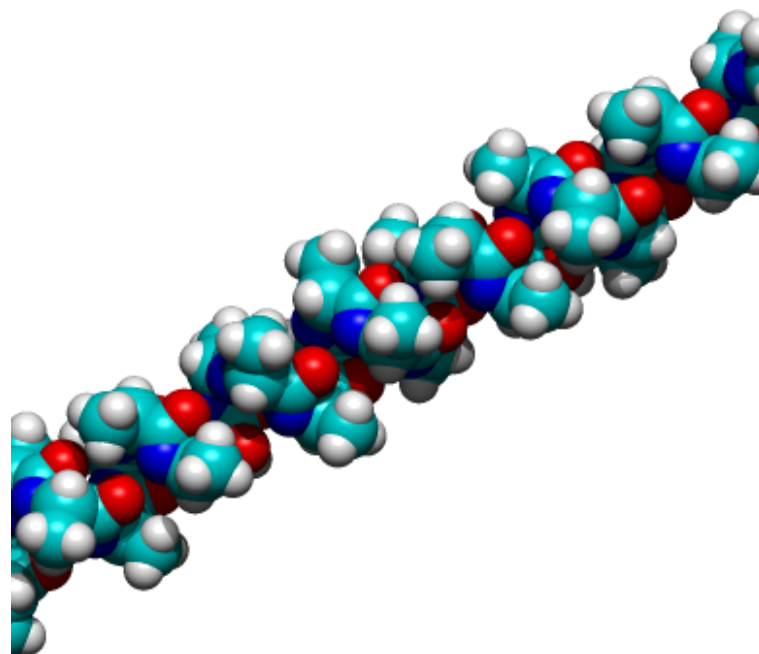


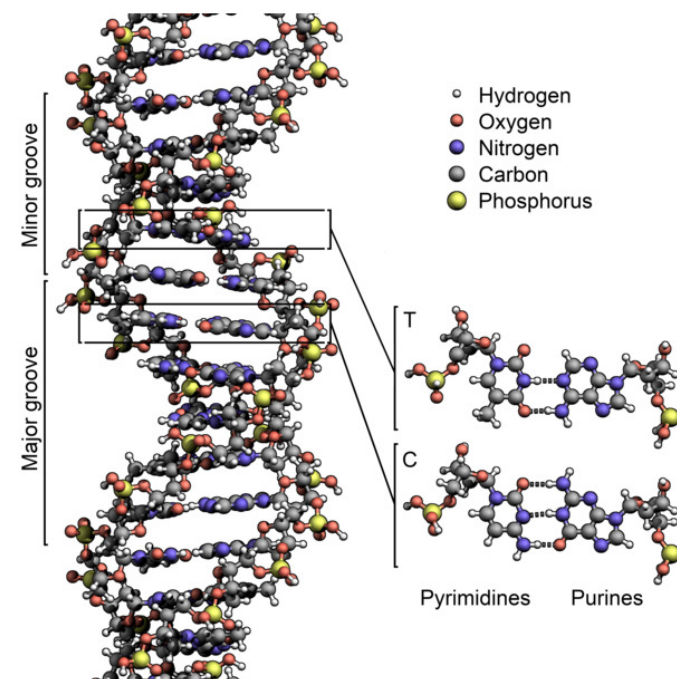
- Přírodní: polysacharidy (škrob, celuloza), polypeptidy (bílkoviny), polynukleotidy (DNA, RNA)
- Syntéza již 19. stol., osmotický tlak → koloidní hypotéza
- 1920 Hermann Staudinger (Nobelova cena 1953): makromolekulární hypotéza (polymery jsou koloidní ve všech rozpouštědlech).
- 1930– věk polymerů



poly(oxyethen)
poly(oxyethylen)
poly(ethylen oxid)
polyethylen glykol

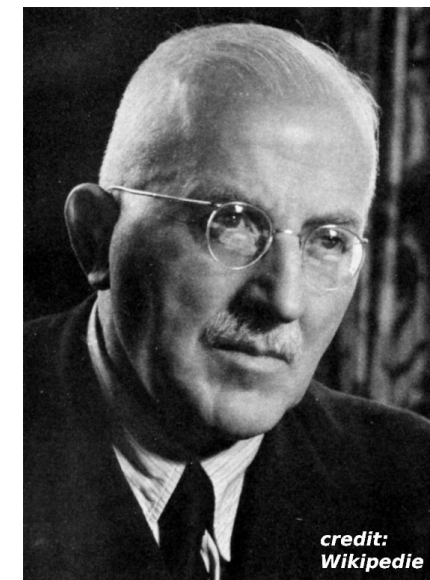


poly alanin
 $[-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-]_N$



DNA

credit: wikipedia



credit:
Wikipedie

Stupeň polymerace = počet jednotek v řetězci

Pozn.: tradičně polyethylen monomer = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Molární hmotnost řetězce

$$M = NM_{\text{monomer}}$$

Jednotky: $\text{g/mol} \hat{=} \text{Da}$ (dalton), $\text{kg/mol} \hat{=} \text{kDa}$

Pro cca $N < 20$: oligomer

Příklad. Kolik by vážilo vlákno polyalaninu $([-\text{NH}-\text{CHCH}_3-\text{CO-}]_N$, v konformaci α -šroubovice) namotané jednou okolo rovníku?

6708

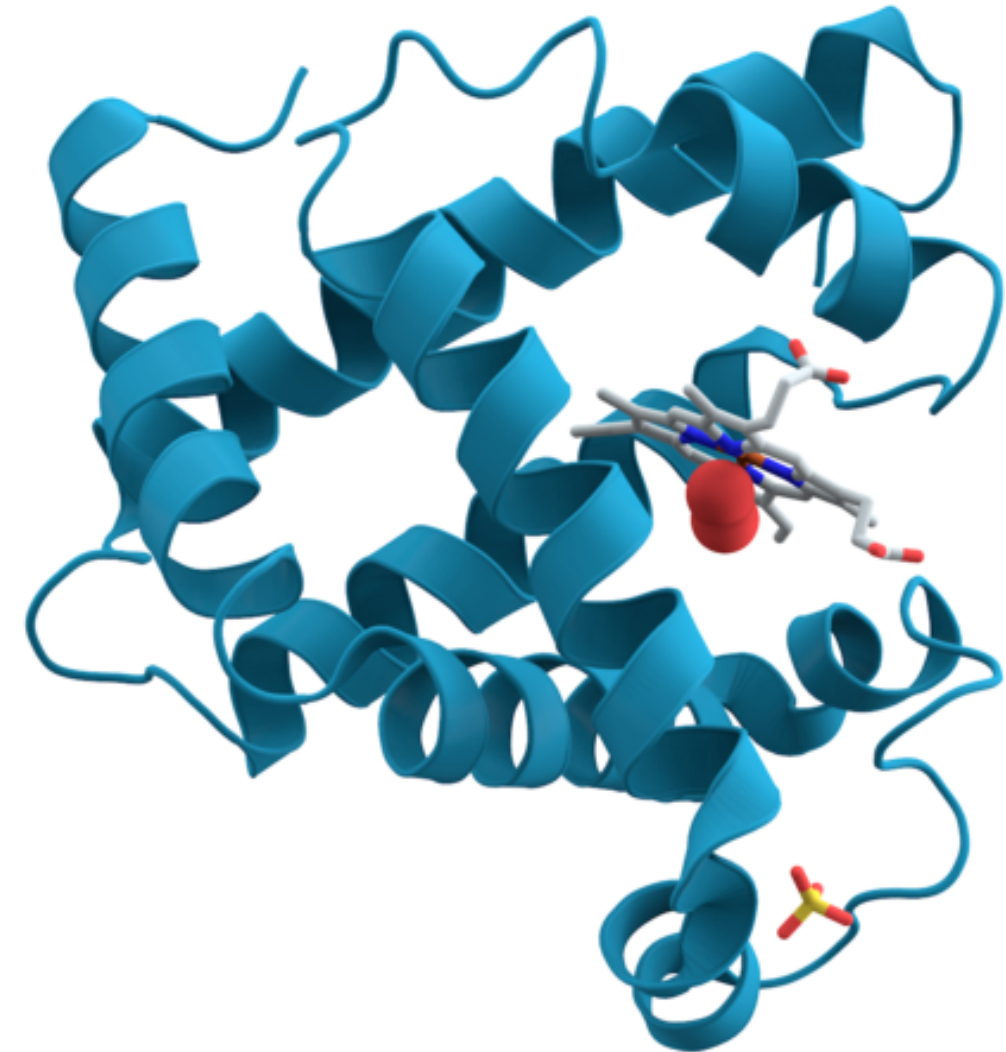
Ze softwaru (molekulová mechanika, silové pole CHARMM22): $1.46 \text{ \AA}$ / reziduum

Rovník (≈ 4 kvadranty): $40\,000 \text{ km}$

$M(\text{NH}-\text{CHCH}_3-\text{CO}) = 71 \text{ g mol}^{-1}$

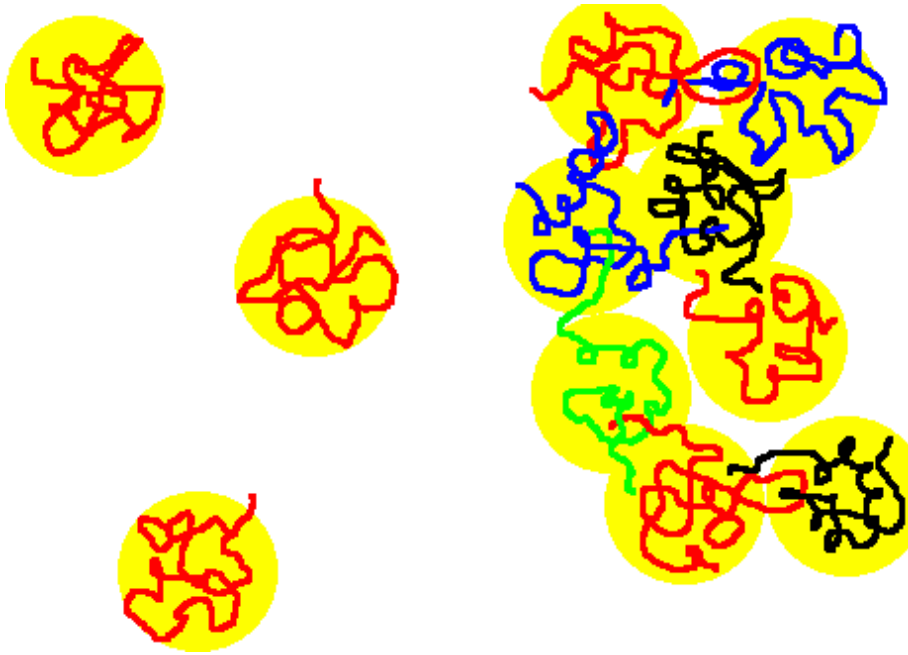
$$m = \frac{71 \text{ g mol}^{-1}}{N_A} \times \frac{40\,000 \text{ km}}{1.46 \text{ \AA}} = 32 \mu\text{g}$$

- Mikrostruktura (primární struktura) = organizace vazeb a skupin podél vlákna (např. pořadí aminokyselin v proteinu)
- Sekundární struktura = lokální prostorové uspořádání (např. α -helix, β -sheet)
- Terciární struktura = složení lokálních struktur (protein – řízeno hlavně hydrofobní interakcí)
- Kvartérní struktura = skládání vyšších jednotek

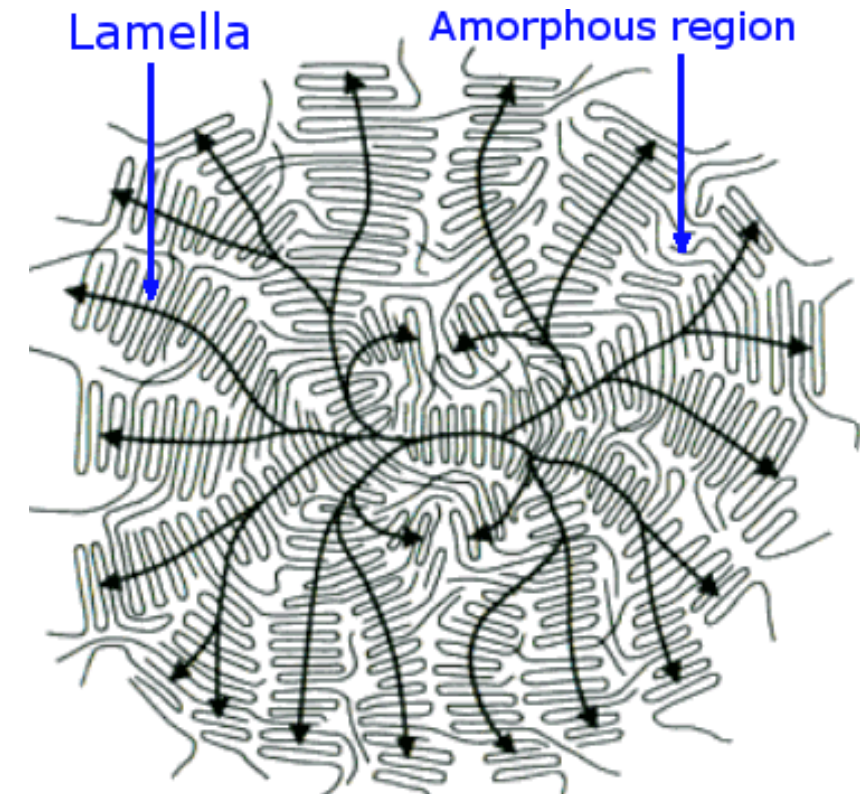
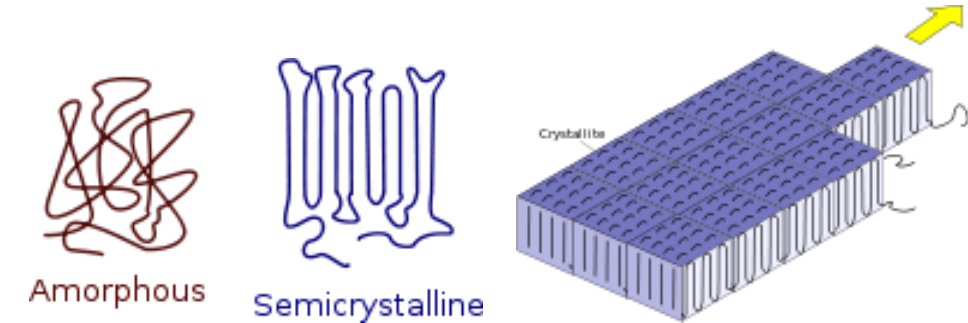


myoglobin

credit: wikipedia



- Polymer v roztoku
- Tavenina, skelný přechod... T_g : $\eta = 10^{12}$ Pa s
- ... Sklo (amorfní)
- (Semi)krystalický: lamely, sferulity
- Tekuté krystaly



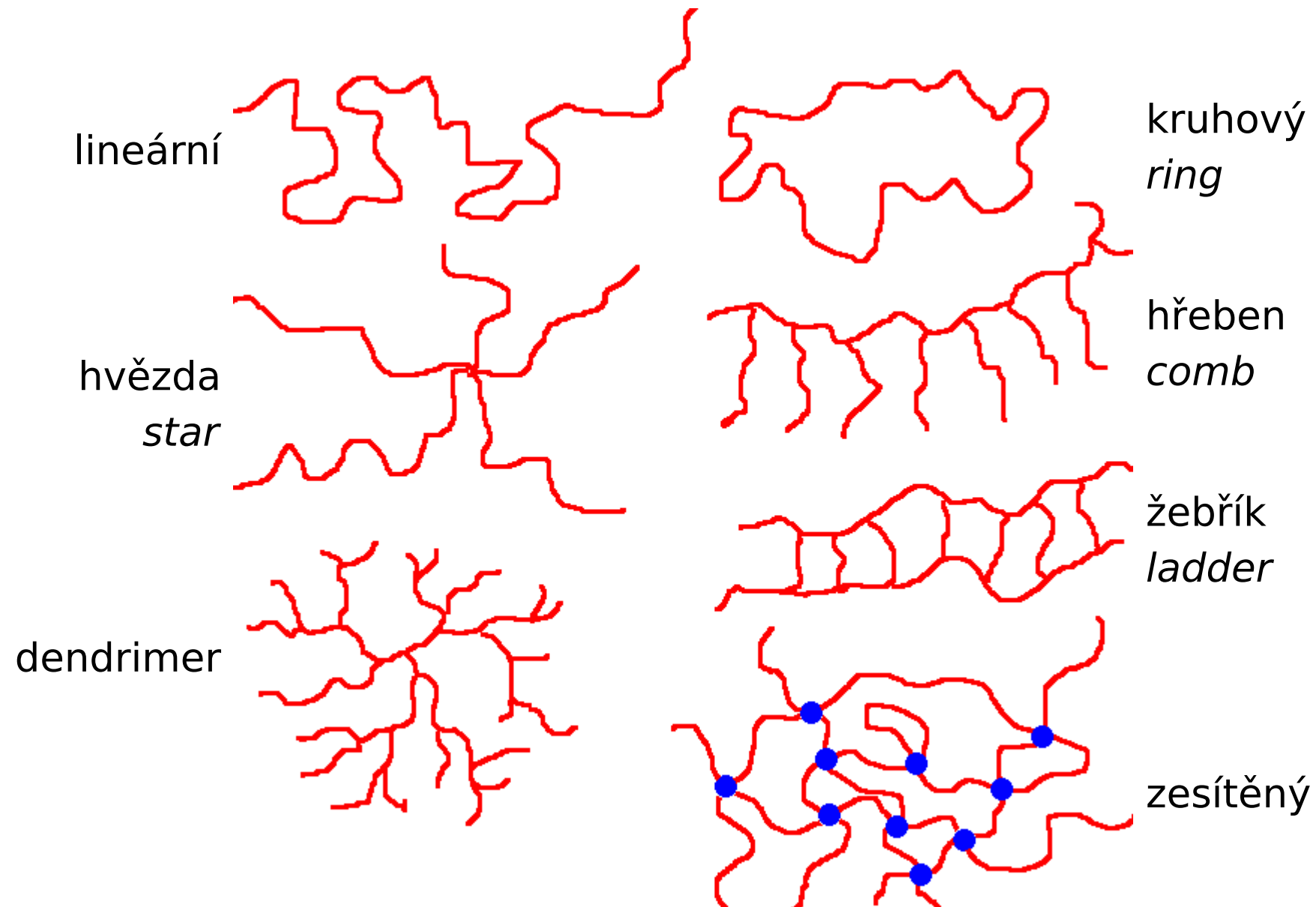
- sekvenční, např. polypropylen
hlava-ocas (*head-to-tail*): $[-CH_2-CHCH_3-CH_2-CHCH_3-]$,
hlava-hlava (*head-to-head*): $[-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-CH_2-]$
- strukturní, např. *cis*, *trans* polybutadien $-CH_2-CH=CH-CH_2-$
- stereoizomerie – struktura okolo čtyřvazného C:
 - izotaktický head-to-tail polypropylen, polyvinylchlorid aj.:
substituenty (postranní řetězce) ve stejné konformaci vzhledem k řetězci
 - syndiotaktický:
substituenty se pravidelně střídají v konformaci vzhledem k řetězci
 - ataktický:
substituenty se střídají náhodně

Kopolymer (2 typy monomerů), obecně heteropolymery:

střídavý ABABABABABABABABABAB

náhodný ABBABAABBABBAAABABBAB

blokový AAAAABBBBBBAAAABBBBBBAAA



Problém: jaká je délka pobřeží?

Odpověď: záleží na metru m :

$$l = \text{const } m^{1-D}$$

$D = 1$ pro úsečku

$D = 1.02$ pro Jižní Afriku

$D = 1.25$ pro západní pobřeží GB



Fraktál: geometrický útvar, která je podobný (po transformaci obsahující změnu měřítka) své části.

Pro náhodný fraktál stačí podobnost ve statistickém smyslu

(Skoro)definice fraktální dimenze:

$$D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log N_m}{\log(1/m)}$$

kde N_m = počet úseček/čtverečků/krychliček... o délce/straně/hraně/... m nutných k pokrytí útvaru.

($1/m$ je počet úseček o délce m nutných k pokrytí jednotkové úsečky, která má dimenzi 1.)

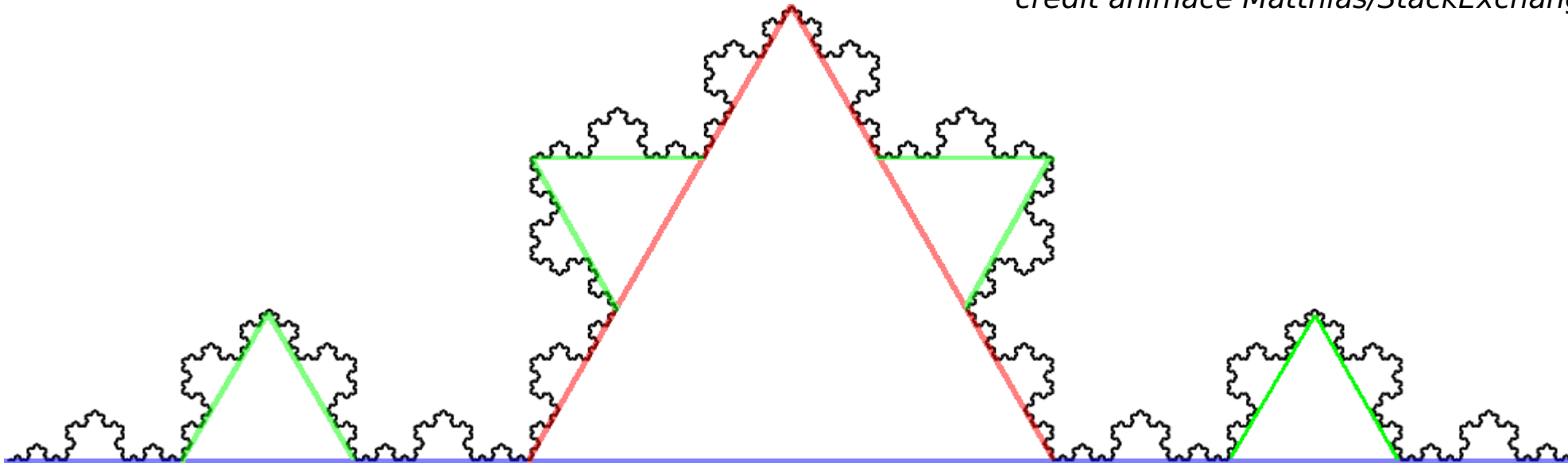
Fraktální dimenze

Příklad. Vypočtěte fraktální dimenzi úsečky o délce l .

Odpověď: $N_m = l/m$, $D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log(l/m)}{\log(1/m)} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log l + \log(1/m)}{\log(1/m)} = \underline{1}$

Příklad. Vypočtěte fraktální dimenzi Kochovy křivky.

credit animace Matthias/StackExchange



m	N_m
1	1
1/3	4
1/9	16
$1/3^n$	4^n

$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log 4^n}{\log 3^n}$$

$$= \frac{\ln 4}{\ln 3} \doteq 1.26$$

Příklad. Vypočtěte fraktální dimenzi trajektorie Brownova pohybu.

1 krok náhodné procházky o 1 ($\leftarrow^{1/2}, \rightarrow^{1/2}$): $\langle R^2 \rangle = 1$, $m = 1$, $l = 1$, $N_m = 1$

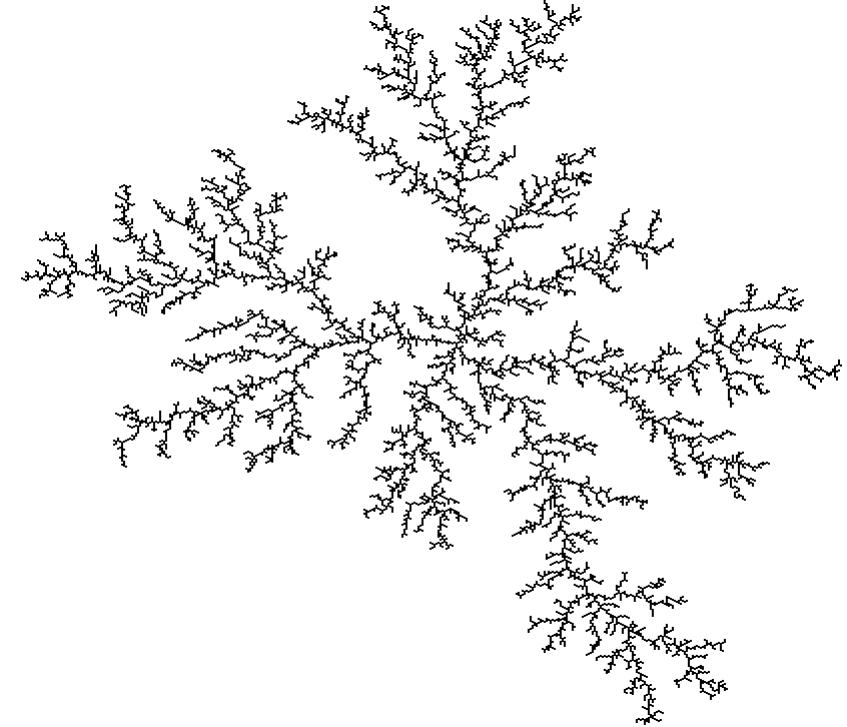
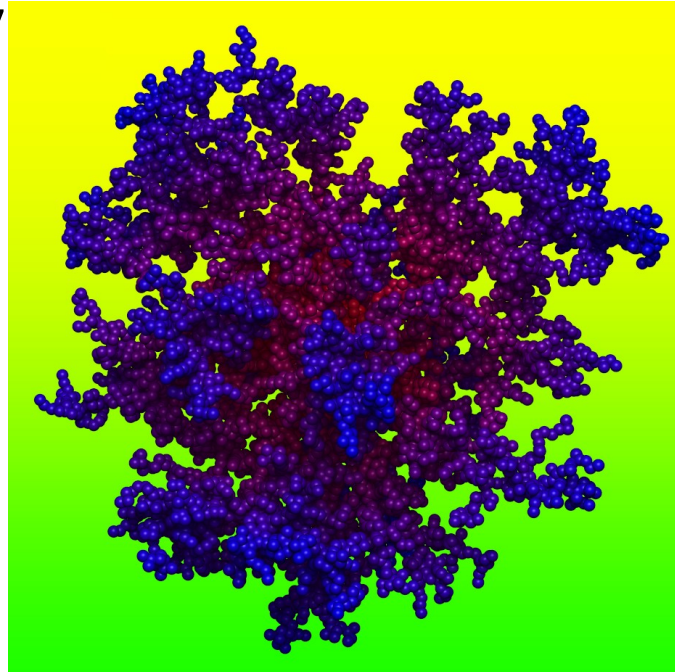
2 kroky náhodné procházky: $\langle R^2 \rangle = 1$, $m = 1/\sqrt{2}$, $l = \sqrt{2}$, $N_m = l/m = 2$

$\Rightarrow \underline{D = 2}$ (nezávisí na dimenzi prostoru; v 1D ve smyslu započtení překrývající se dráhy vícekrát

Fraktální dimenze – náhodné fraktály

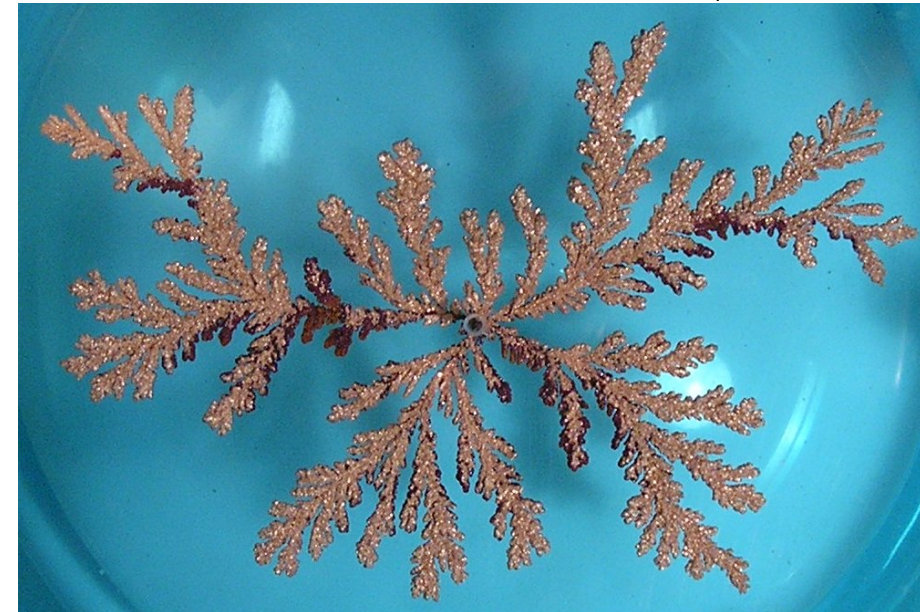
dendrimer -n500 9/33
 $\mu 12$

- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v θ -rozpouštědle): $D = 2$
- Náhodná procházka bez protínání (lineární polymer v dobrém rozpouštědle) ve 3D: $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difuzně řízenou agregací (ve 2D): $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difuzně řízenou agregací (ve 3D): $D = 2.5$
- Brokolice $D = 2.66$
- Povrch plic $D = 2.97$



elektrodepozice mědi →

credit: wikipedia



Monodisperzní polymer, koloid aj.: = všechny molekuly/částice jsou stejné

Polydisperzní = různá velikost. Popis:

molární zlomek: $x_N = \frac{n_N}{\sum_N n_N}$

hmotnostní zlomek:

$$w_N = \frac{m_N}{\sum m_N} = \frac{n_N M_N}{\sum n_N M_N} = \frac{N n_N}{\sum N n_N} = \frac{N x_N}{\sum N x_N}$$

$$\Sigma \equiv \sum_N$$

Číselně (početně) **střední molární hmotnost** (koligativní vlastnosti)

$$M_n = \frac{\sum n_N M_N}{\sum n_N} = \sum x_N M_N$$

Hmotnostně střední molární hmotnost (rozptyl):

$$M_w = \frac{\sum n_N M_N^2}{\sum n_N M_N} = \sum w_N M_N$$

je míra neuniformity velikostí částic definovaná podle IUPACu jako

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n}$$

Těž se nazývá index polydisperzity (PDI, *polydispersity index*).

● Uniformní (monodisperzní) systém: $\mathfrak{D} = 1$.

● Neuniformní (polydisperzní) systém: $\mathfrak{D} > 1$.

termíny monodisperzita, polydisperzita, PDI se podle IUPACu nedoporučují

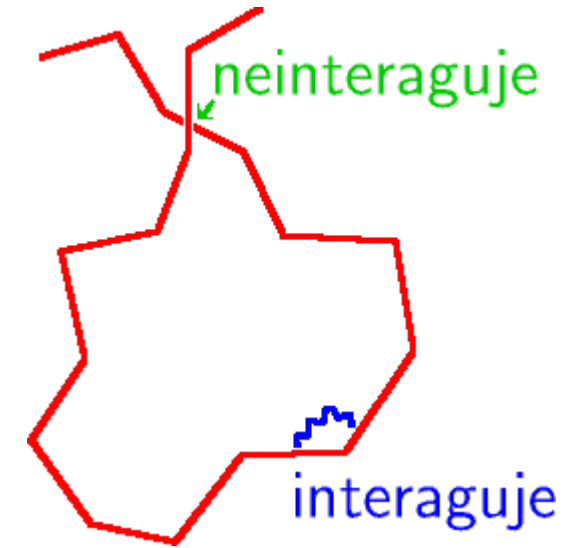
Příklad. Ve třídě je 20 anorektiček ($m = 30$ kg) a 10 tlouštíků ($m = 90$ kg). Vypočtete střední hmotnosti a disperzitu.

$$M_n = \frac{20 \times 30 + 10 \times 90}{20 + 10} = 50, \quad M_w = \frac{20 \times 30^2 + 10 \times 90^2}{20 \times 30 + 10 \times 90} = 66$$

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{66}{50} = \underline{1.32}$$

Ideální řetězec je model lineárního polymeru, kdy jsou zanedbány interakce vzdálených částí řetězce mezi sebou.

Jsou však uvažovány interakce blízkých článků v tom smyslu, že řetězec není zcela flexibilní.



NB: Interakce = repulze (protínání) a atrakce (přitahování), též propletení (*entanglement*)

Dobrý model pro:

- řetězec v tzv. θ -rozpouštědle, kdy se přitažlivé a odpuzivé síly vyrovnávají
- jeden řetězec v tavenině (rozpuštěný v ostatních řetězcích)

Řetězec polymeru je:

- málo flexibilní na krátkých vzdálenostech (několik vazeb)
- zcela flexibilní na delších vzdálenostech

Vzdálenost konců (*end-to-end*), n = počet vazeb:

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

Izotropie: $\langle \vec{R}_n \rangle = 0$

Střední kvadratická vzdálenost konec–konec: $\langle \vec{R}_n^2 \rangle$

Volně spojené vazby stejné délky l , náhodný směr:

$$\langle \vec{R}_n^2 \rangle = \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \sum_i \vec{r}_i \right\rangle = \sum_i \vec{r}_i^2 = n l^2$$

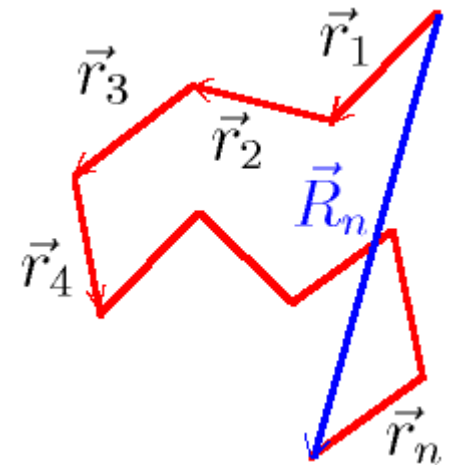
protože $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$ pro $i \neq j$.

Obecně $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \neq 0$ pro vazby blízko u sebe, $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \rightarrow 0$ pro i, j daleko

Floryho charakteristický poměr $C_n = \frac{\langle \vec{R}_n^2 \rangle}{\langle \vec{R}_n^2 \rangle_{\text{volně spojený}}} = \frac{1}{n} \sum_i \sum_j \langle \cos \theta_{ij} \rangle$

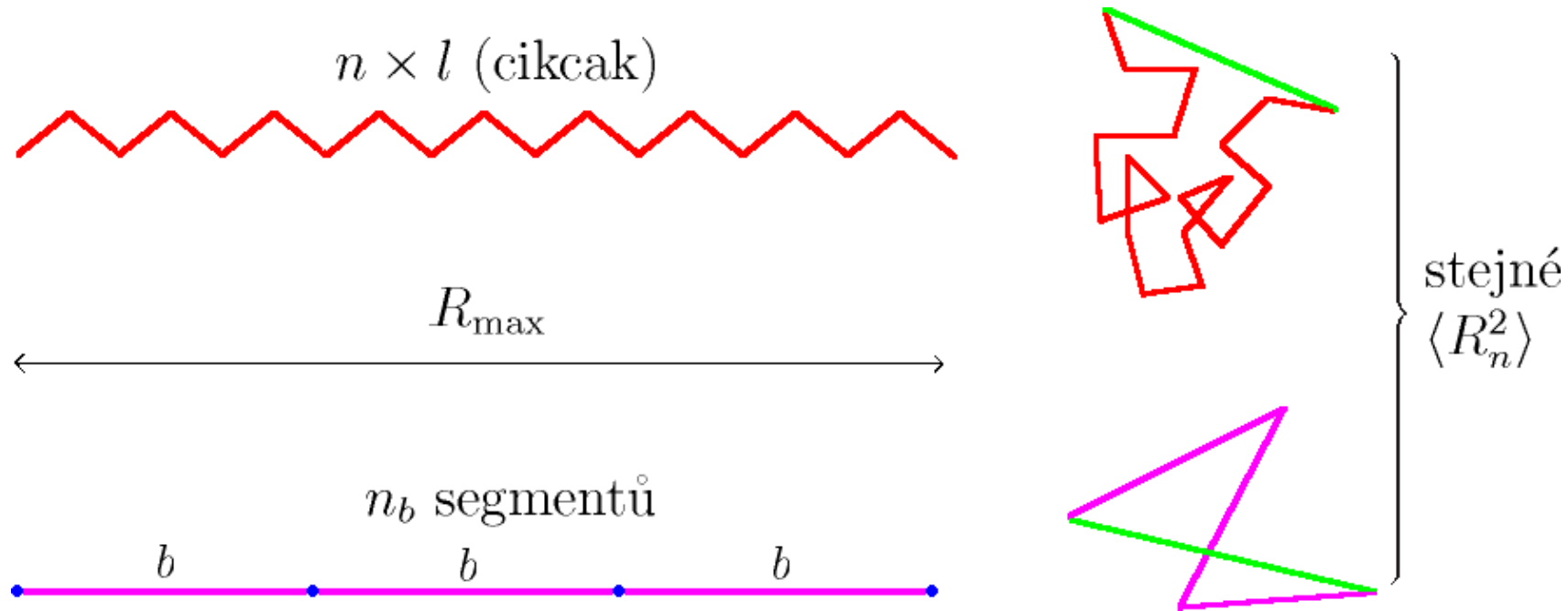
kde θ_{ij} je úhel mezi $\vec{r}_i$ a $\vec{r}_j$, $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l \cos \theta_{ij}$. Obvykle nás zajímá limita:

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{0i} \rangle, \quad \langle \vec{R}_n^2 \rangle \stackrel{n \rightarrow \infty}{\approx} C_\infty n l^2$$



$$\begin{pmatrix} \cos \theta_{11} & \cos \theta_{12} & \cos \theta_{13} \\ \cos \theta_{21} & \cos \theta_{22} & \cos \theta_{23} \\ \cos \theta_{31} & \cos \theta_{32} & \cos \theta_{33} \end{pmatrix}$$

je délka vazby ekvivalentního volně spojeného řetězce stejné natažené délky (*contour length*) $R_{\max}$



$$\langle R_n^2 \rangle = n_b b^2 \stackrel{!}{=} C_\infty n l^2, \quad n_b b = R_{\max} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{C_\infty n l^2}{R_{\max}}$$

1,4-polyisopren: $C_\infty = 4.7$, $b = 0.84$ nm
ataktický polystyren: $C_\infty = 9.5$, $b = 1.8$ nm

Vypočtěte Kuhnovu délku polyethylenu.

Data: $C_\infty = 7.4$

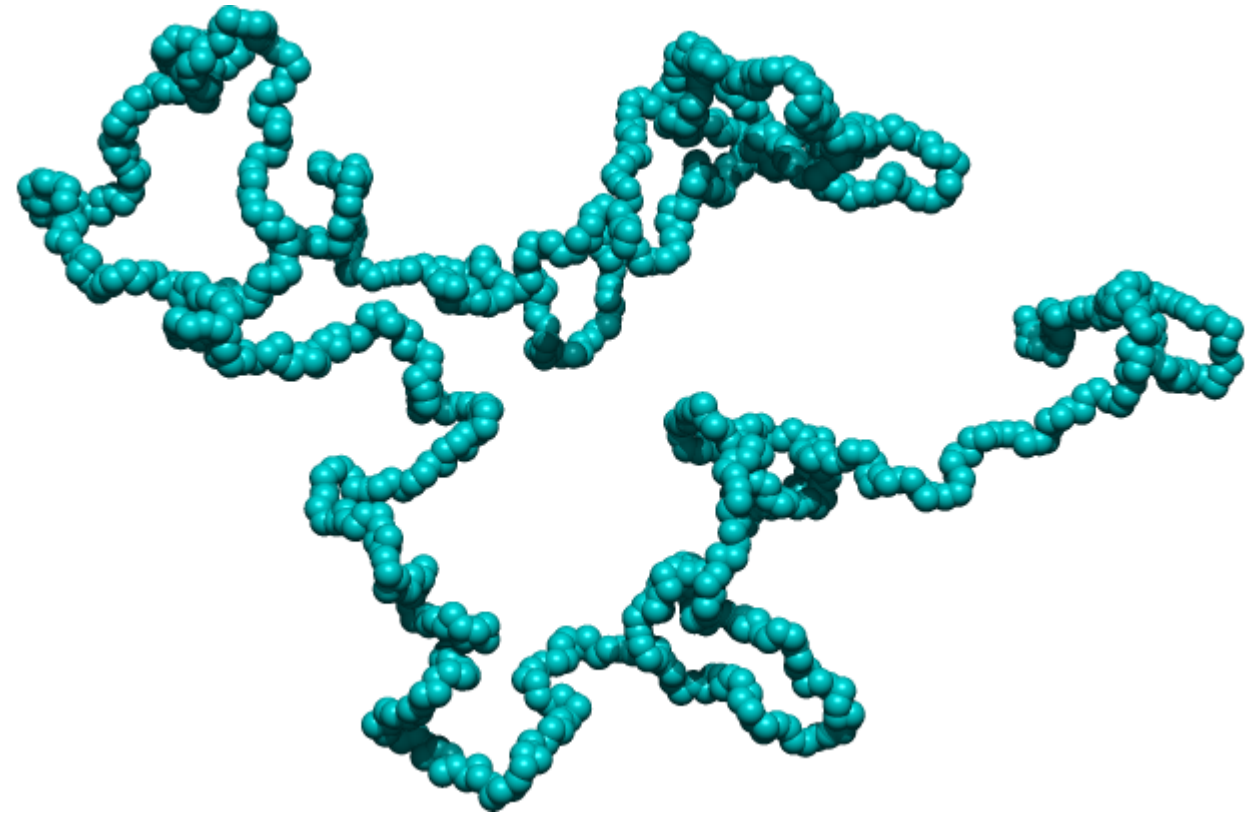
$l = |\text{CC}| = 1.54 \text{ \AA}$

$\alpha = \angle \text{CCC} = 112^\circ$

zvolíme $n = 2$, pak

$$R_{\max} = 2l \sin(\alpha/2)$$

$$\begin{aligned} b &= \frac{C_\infty n l^2}{R_{\max}} = \frac{C_\infty l}{\sin(\alpha/2)} \\ &= \frac{7.4 \cdot 1.54 \text{ \AA}}{\sin 56^\circ} = \underline{13.7 \text{ \AA}} \end{aligned}$$



- úhel článků $\theta = 180^\circ$ – vazebný úhel
- další článek nekorelován (nulový torzní člen)

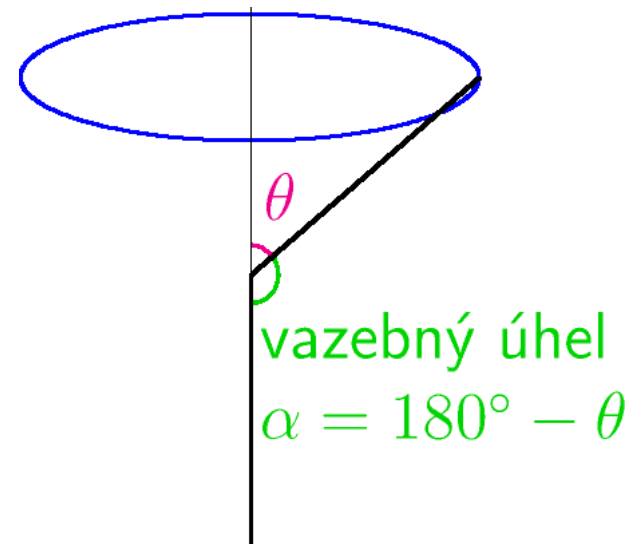
Zřejmě $\langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_1 \rangle = l^2 \cos \theta$

$$\begin{aligned}\vec{r}_0 \\ \vec{r}_1 &= \cos \theta \vec{r}_0 + \vec{r}_{\text{random}} \\ \vec{r}_2 &= \cos \theta \vec{r}_1 + \vec{r}_{\text{random}} \\ &\vdots\end{aligned}$$

$$\langle \vec{r}_{\text{random}} \cdot \text{cok\u016foliv} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{0j} \rangle = l^2 \cos^j \theta$$

$$C_\infty = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \cos^i \theta = 1 + \frac{2 \cos \theta}{1 - \cos \theta} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Pro PE vyjde 2.2 – příliš málo (torzní člen je významný)



Perzistentní délka řetězce a ohebný řetězec

Korelace podél řetězce se zpravidla rozpadají exponenciálně:

$$\frac{\langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_j \rangle}{l^2} = \langle \cos \theta_{0j} \rangle = e^{-z/l_p}, \quad \text{volně rotující: } \langle \cos \theta_{0j} \rangle = \cos^j \theta \Rightarrow l_p = -\frac{l}{\ln(\cos \theta)}$$

kde $z = jl$ = délka měřená podél řetězce (*contour*) a

l_p = **perzistentní délka řetězce** = charakteristická délka rozpadu korelací

Ohebný řetězec: *worm-like*, červovitý, vhodný pro DNA ap.

Z volně rotujícího se získá limitou $\theta \rightarrow 0$, $l \rightarrow 0$:

$$l_p = -\frac{l}{\ln(\cos \theta)} = \frac{2l}{\theta^2}$$

složitější modely mohou mít více perzistentních délek

Floryho poměr:

$$C_\infty = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \approx \frac{4}{\theta^2}$$

Kuhnova délka:

$$b = \frac{C_\infty n l^2}{R_{\max}} = \frac{C_\infty n l^2}{n l \cos(\theta/2)} = 2l_p$$

DNA: $l_p = 50$ nm, $b = 100$ nm; nanotrubička více

Ukázka: vazby $\alpha = 0$, bez torze, nižší a vyšší teplota

krátký řetězec: $R \approx R_{\max} = nl$, $\langle R^2 \rangle = R_{\max}^2$

dlouhý řetězec: $\langle R_n^2 \rangle \approx C_{\infty} nl^2 = bR_{\max} = 2R_{\max} l_p$

středně dlouhý řetězec:

$$\begin{aligned}\langle R_n^2 \rangle &= \int_0^{R_{\max}} dy \int_0^{R_{\max}} dz \exp \left[-\frac{|y-z|}{l_p} \right] \\ &= 2 \int_0^{R_{\max}} dy \int_y^{R_{\max}} dz \exp \left[-\frac{z-y}{l_p} \right] \\ &= 2l_p^2 \left[\exp \left(-\frac{R_{\max}}{l_p} \right) - \left(1 - \frac{R_{\max}}{l_p} \right) \right]\end{aligned}$$

Přesnější modely ideálního řetězce

Bráněná rotace (torze): $\pi(\phi) = \exp[-u_{\text{torsion}}(\phi)/k_B T]$

Pro velkou bariéru torzního potenciálu stačí uvažovat stavy t , g_+ , g_- a místo integrace přes úhly sčítáme přes konformace řetězce, např.:

$$\{tttg_+ttg_-tg_+ttg_-tg_+tttttg_+tttg_+ttg_-tg_+ttt\}$$

- experimentálně lépe dostupný než konec–konec (difrakce)
- „střední kvadratická vzdálenost od těžiště“
- vhodný i pro větvené polymery

Předpoklad: všechny články mají stejnou hmotnost

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

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i$$

n = počet vazeb
 N = počet článků
 $N = n + 1$

Alternativní vyjádření:

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

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

Jaký je gyrační poloměr úsečky (řetězec v lineární konformaci) délky $R_{\max}$?

Zjednodušení: těžiště dáme do $x = 0$

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2 \rightarrow \frac{\int_{-R_{\max}/2}^{R_{\max}/2} (x - 0)^2 dx}{\int_{-R_{\max}/2}^{R_{\max}/2} 1 dx} = \frac{\left[\frac{x^3}{3} \right]_{-R_{\max}/2}^{R_{\max}/2}}{R_{\max}} = \frac{R_{\max}^2}{12}$$

Aproximace pro $R_{\max} \gg l_p \approx b$, $n \approx N$. Počítáme střední hodnotu:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i < j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rightarrow \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \int_0^n dy \int_y^n dz \langle [\vec{R}(y) - \vec{R}(z)]^2 \rangle$$

kde

$$\langle [\vec{R}(y) - \vec{R}(z)]^2 \rangle = |y - z| b^2$$

⇒

$$\langle R_g^2 \rangle \approx \frac{n b^2}{6}$$

```
> restart;  
> 1/n^2*int(int((z-y)*b^2,z=y..n),y=0..n);  
1/6 b^2 n  
>
```

podle definice Kuhnova monomeru $\langle R^2 \rangle = N b^2 \Rightarrow$ (Debye):

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

Pro kruhový (cyklický) polymer $\langle R_g^2 \rangle = \frac{N b^2}{12}$

Pro f -hvězdu $\langle R_g^2 \rangle = \frac{(N/f) b^2}{6} (3 - 2/f)$

Ideální lineární řetězec: $\langle R_n^2 \rangle = nb^2$

Brownův pohyb: $\langle R(t)^2 \rangle = 6Dt$

Analogie: $nb^2 \leftrightarrow 6Dt$

Odvodili jsme (ve 3D):

$$\text{3D: } c(\vec{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

Tož známe rozdělovací funkci vzdáleností konec–konec:

$$\pi(\vec{R}, n) = \left(\frac{2\pi}{3}nb^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}\right)$$

... platí pro $R \ll R_{\max}$

$$\pi(\vec{R}, n) = \left(\frac{2\pi}{3}nb^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}\right)$$

„Počet“ řetězců délky n se vzdáleností konců $\vec{R}$ je

$$W(\vec{R}) = W_0 \pi(\vec{R}, n)$$

kde W_0 je konstanta (závislá na n). Entropie je pak:

$$S(\vec{R}) = k_B \ln W(\vec{R}) = S(0) - k_B \frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}$$

Helmholtzova energie

$$F(\vec{R}) = U - TS = U(0) + k_B T \frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}$$

Síla ve směru x ($\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$):

$$f_x = -\left(\frac{\partial F}{\partial R_x}\right) = -\frac{3k_B T R_x}{nb^2}$$

pro velké výchylky
přestává být závislost
 f_x vs. R_x lineární

● energie je stejná, ale čím dále jsou konce, tím méně konformací – řízeno entropií

Deformace ideálního řetězce (entropická pružina) II

cd pic; jkv -Wn -n2 -sf -@blobs.jkv 24/33
μ12

Všimněte si, že $F(\vec{R}) - U(0) = k_B T \frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2} = \frac{3}{2}k_B T \frac{R^2}{\langle R_n^2 \rangle}$, tj. klubko má energii $\sim k_B T$, je-li nataženo o svou velikost $\sim \langle R_n^2 \rangle^{1/2}$.

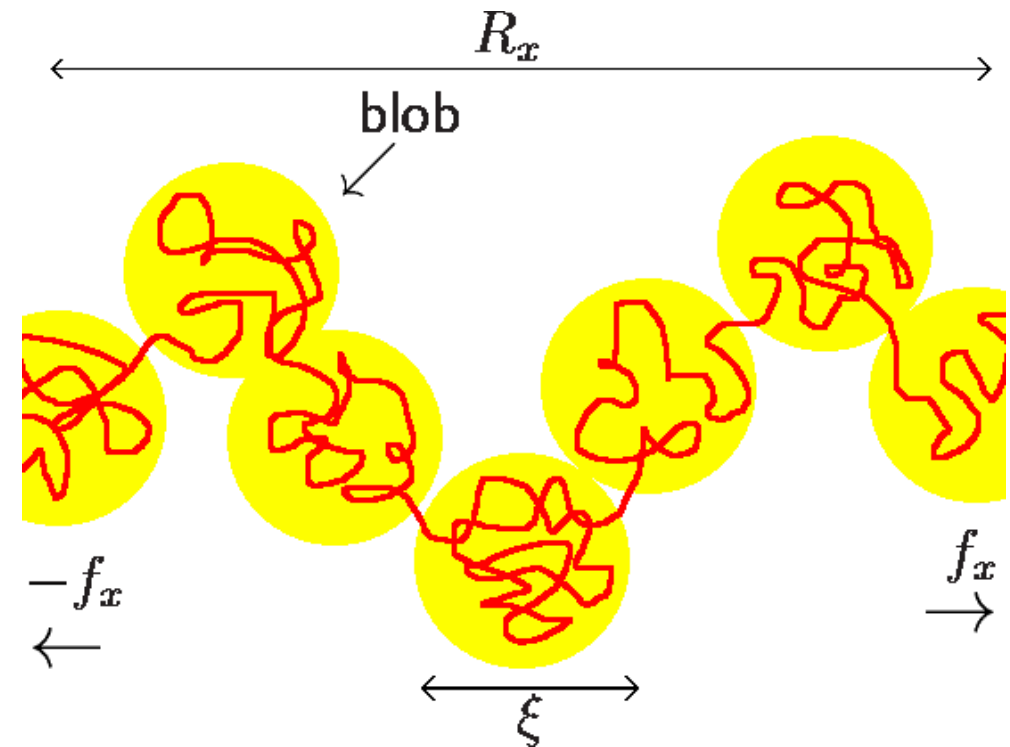
Natahujeme klubko silou f_x . Definujeme “blob” jako část klubka, která má:

- energii natažení $\sim k_B T$
- k Kuhnových segmentů
- velikost $\xi \approx \langle R_k^2 \rangle^{1/2}$
- natažení $\sim \xi$
- chová se (skoro) jako náhodné klubko: $\xi^2 = kb^2$
- počet blobů = n/k

Protože bloby jsou spojeny (skoro) za sebou, platí:

$$R_x = \xi n/k, \quad \xi^2 = kb^2 = (kR_x/n)^2$$

$$\Rightarrow k = (nb/R_x)^2 \Rightarrow \text{energie} = \frac{k_B T n}{k} = \frac{k_B T R_x^2}{nb^2} = \frac{k_B T R_x^2}{\langle R_n^2 \rangle} \quad (\text{řádově to samé})$$



Jen repulze: článek = tuhá koule o poloměru $d/2$:

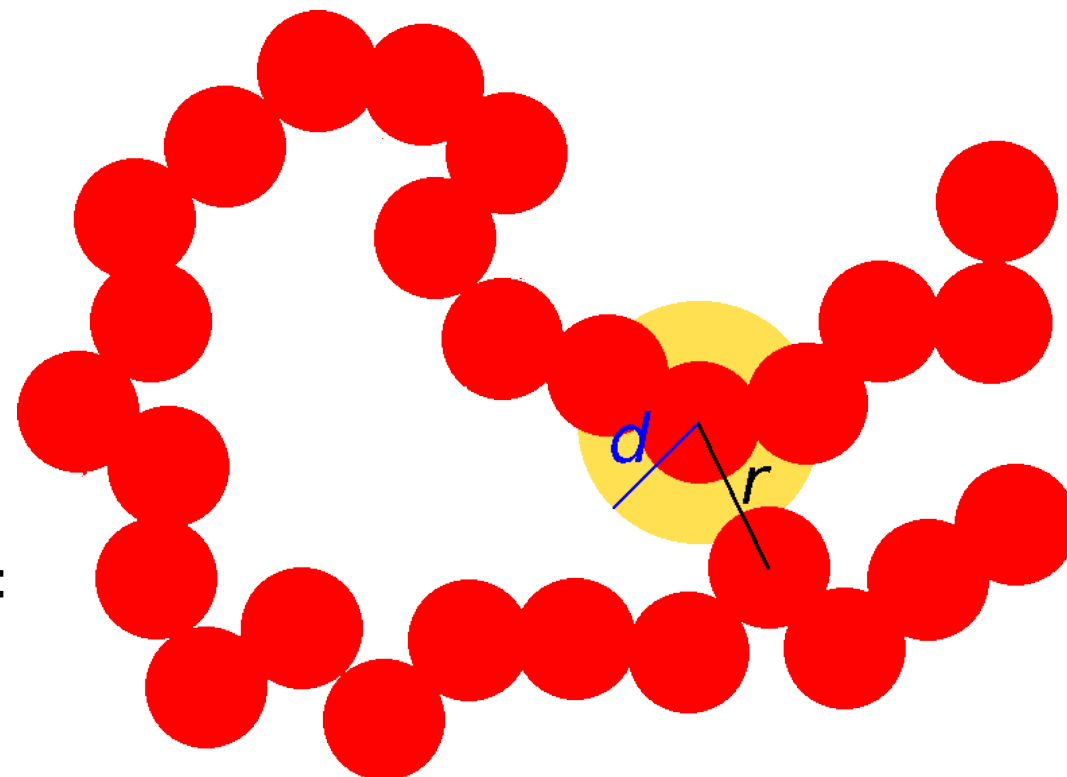
$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r \leq d \\ 0 & \text{pro } r > d \end{cases}$$

je **vyloučený objem** roven:

$$v = \frac{4\pi}{3}d^3$$

Rozšíření definice zahrnující i přitažlivé síly ($d\vec{r} = 4\pi r^2 dr$):

$$v = - \int \left[e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] d\vec{r} \quad \text{nekulaté molekuly} \quad \frac{d\Omega}{\int d\Omega}$$



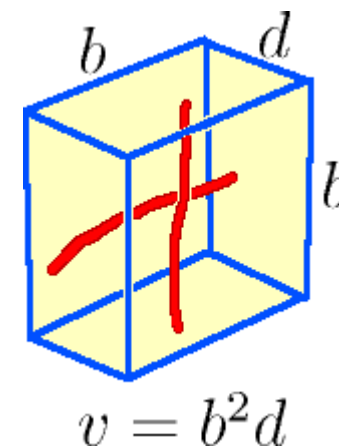
● atermální rozpouštědlo = jen repulze: $v \approx b^2 d$ na článek délky b

● dobré rozpouštědlo $0 < v < b^2 d$ (PS v benzenu)

● theta-rozpouštědlo $v = 0$ (PS v cyklohexanu, $t = 34.5^\circ\text{C}$)

● špatné rozpouštědlo $-b^2 d < v < 0$ (PS v ethanolu)

● nerozpouštědlo $v \leq -b^2 d$ (PS ve vodě)



- klubko o velikosti R v roztoku
- je složeno z N Kuhnových segmentů o velikosti b
- předpoklad: (Kuhnovy) články (monomery) jsou rozmístěny rovnoměrně

pravděpodobnost, že 1 článek se dotkne jednoho z N jiných = $\nu N/R^3$

počet dotyků celkem = $\nu N^2/R^3$

energie na dotyk řádově $\approx k_B T$

Vnitřní energie (kladná – články se odpuzují):

$$U \approx k_B T \nu \frac{N^2}{R^3}$$

Entropie $\approx$ natažení o R

$$S \approx S(0) - \frac{k_B R^2}{N b^2}$$

Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(\nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{N b^2} \right)$$



Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$

Minimum pro $0 = dF/dR = k_B T (-3vN^2/R^4 + 2R/Nb^2)$

$$R = R_F \equiv v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \propto N^{3/5}$$

Pro srovnání: přesnější teorie $R \propto N^{0.588}$
ideální řetězec $R \propto N^{1/2}$

Zdroj přesnější teorie: MC neprotínající se náhodné procházky (*self-avoiding walk*) na mřížce – fraktál, univerzální chování.

Původní velikost = $R_{id} = bN^{1/2}$, poměr nabobtnání je

$$\frac{R_F}{R_{id}} = \left(\frac{vN^{1/2}}{b^3} \right)^{1/5}$$

tj. klubko nabobtná pro $N > b^6/v^2$: velký v : chování $N^{0.6}$ i pro krátké řetězce
malý v : chování $N^{0.6}$ až pro dlouhé řetězce

Deformace reálného řetězce (entropická pružina)

+ 28/33
μ12

Klubko natahujeme silou f_x . Na krátké škále se (téměř) nenatahuje.

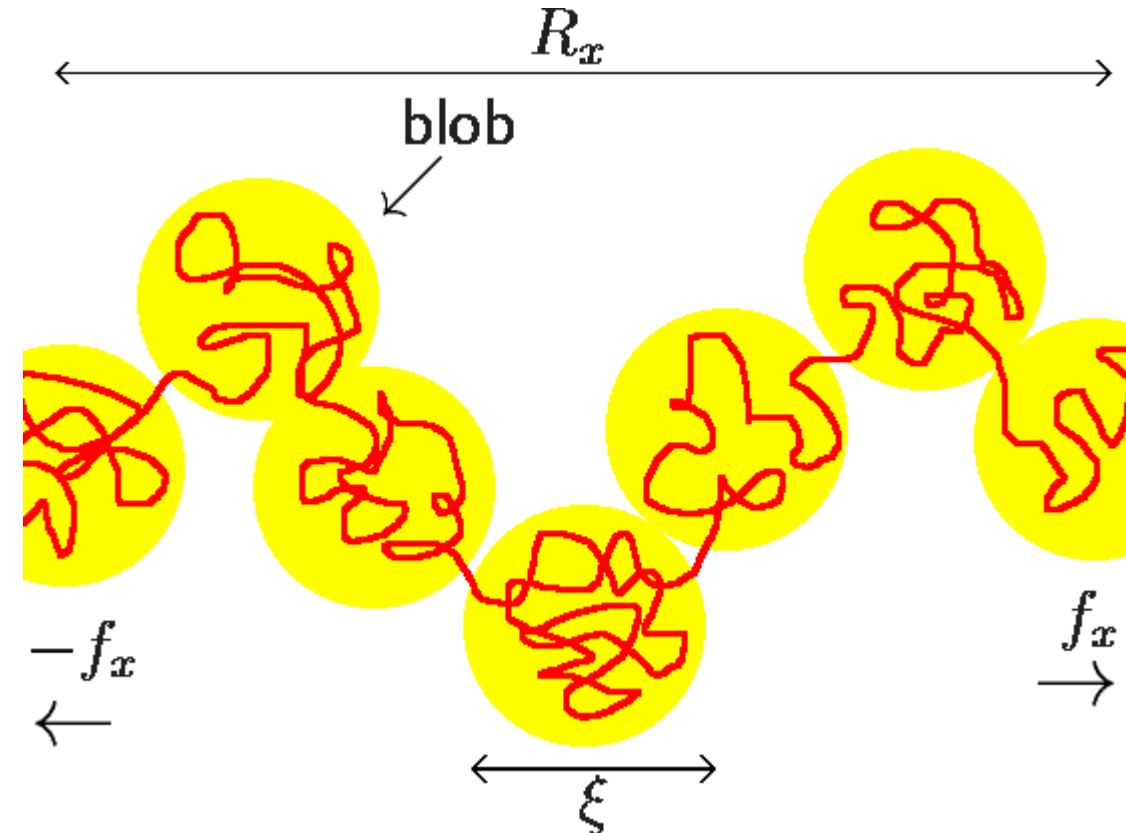
Na škále $\sim \xi$ se natáhne o $\sim \xi$. Tento “blob” má:

● k článků (Kuhnových)

● „elementární tepelnou energii“ $k_B T$

● chová se (skoro) jako Floryho [ideální] klubko:

$$\xi \propto k^{5/3 [1/2]}$$



Bloby již jsou spojeny (skoro) za sebou: $R_x = \xi N/k = N/k^{2/5 [1/2]}$

$$\Rightarrow k = (N/R_x)^{5/2 [2]}$$

$$\text{energie} = \frac{k_B T N}{k} = k_B T \left(\frac{R_x}{R_{F[id]}} \right)^{5/2 [2]}$$

K natažení reálného řetězce v dobrém rozpouštědle stačí menší síla než pro ideální řetězec. Síla pak ale roste s výchylkou rychleji.

Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(\nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$

kde ale $\nu < 0 \Rightarrow$ minimum pro $R = 0$.

$\Rightarrow$ klubko ve špatném rozpouštědle se bude smršťovat

Až do $R = 0$ ale ne. Proti smršťování působí:

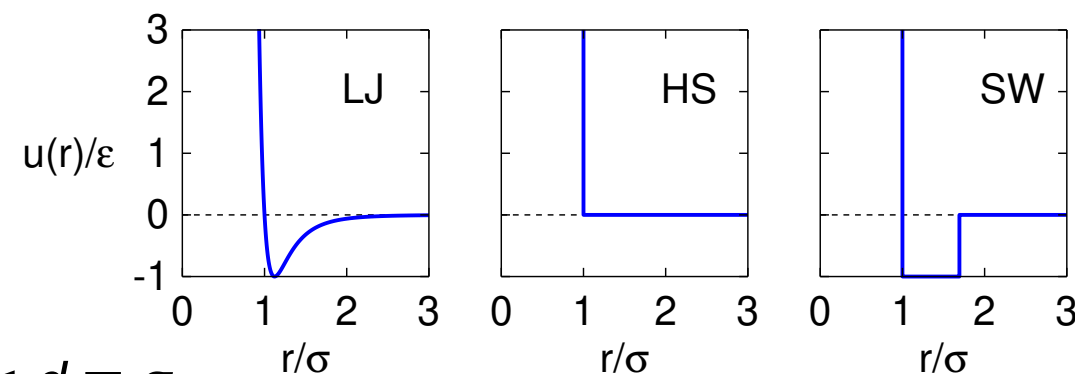
- pokles entropie způsobený omezením pohybu (nestačí)

- tříčasticové interakce (w)

... po odvození vyjde $R \approx \left(\frac{wN}{|\nu|} \right)^{1/3}$

... podobný výsledek odvodíme později na základě škálovacích úvah

Uvažujme pro jednoduchost model pravoúhlé jámy (*square-well*) mezi články či Kuhnovy segmenty (aproximovanými sféricky symetrickou interakcí)



$$u_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{pro } r < d \equiv \sigma \\ -\epsilon, & \text{pro } r < d < \lambda d \\ 0 & \text{pro } r > \lambda d \end{cases}$$

pak

$$v = - \int \left[e^{-u(r)/k_{\text{B}}T} - 1 \right] d\vec{r} = \frac{4\pi}{3}d^3 - \frac{4\pi}{3}d^3(\lambda^3 - 1)(e^{\epsilon/k_{\text{B}}T} - 1)$$

pro $\epsilon \ll k_{\text{B}}T$

$$v \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{4\pi}{3}d^3 \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3$$

kde $\theta = \epsilon(\lambda^3 - 1)/k_{\text{B}}$ (nebo v aproximaci středního pole, $\lambda \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$)

Pozn.: $T \gg \theta$: atermální rozpouštědlo ($v = \text{const}$)

$T = \theta$: theta-rozpouštědlo, $v = 0$

Tepelný blob = téměř ideální oblast řetězce s energií $\approx k_B T$:
označme velikost = ξ_T , počet (Kuhnových) článků = k_T

Idealita řetězce: $\xi_T \approx b k_T^{1/2}$

Z Floryho teorie: $U \approx k_B T |v| \frac{N^2}{\xi_T^3} \stackrel{!}{=} k_B T \Rightarrow k_T \approx \frac{b^6}{v^2}$

Pozn.: $v < 0$ špatné rozpouštědlo, $v > 0$ dobré rozpouštědlo

- $k_T = 1$, $v \approx b^3$, $\xi_T \approx b$: rozvinutý řetězec v atermálním rozpouštědle
- $k_T = 1$, $v \approx -b^3$, $\xi_T \approx b$: zkolabovaný řetězec v ne-rozpouštědle
- $k_T > N$, $|v| < b^3 N^{-1/2}$, $\xi_T > b N^{1/2}$: téměř ideální řetězec (theta-rozpouštědlo)
- $1 < k_T < N$, $b^3 N^{-1/2} < |v| < b^3$, $b < \xi_T < b N^{1/2}$:
ideální na krátké škále, neideální na delší = „neideální řetězec z blobů“

... jako „neideální řetězec z blobů“

$$D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\ln N_m}{\ln(1/m)} = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\ln(N/k_T)}{\ln(R/\xi_T)}$$

- dobré rozpouštědlo, $v \in (b^3 N^{-1/2}, b^3)$:

řetězec se chová jako náhodná procházka bez protínání N/k_T odpuzujících se tepelných blobů, velikost (end-to-end vzdálenost) je

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{0.588} \underset{\text{Flory}}{\approx} v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$$

čím lepší rozpouštědlo, tím menší jsou bloby, je jich více a řetězec víc nabobtná



- špatné rozpouštědlo, $v \in (-b^3, -b^3 N^{-1/2})$:

přitahující se tepelné bloby se těsně složí do globule o velikosti

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{1/3} \approx \frac{b^2}{|v|^{1/3}} N^{1/3}$$

čím horší rozpouštědlo, tím větší hustota Kuhnových monomerů v blobu a proto i globule



- Řetězec v ne-rozpouštědle a špatném rozpouštědle ($R \propto N^{1/3}$):
 $N \propto R^3 \Rightarrow D = 3$
- Řetězec v θ -rozpouštědle ($R \propto N^{1/2}$):
 $N \propto R^2 \Rightarrow D = 2$
(trajektorie Brownova pohybu)
- Řetězec v atermálním a dobrém rozpouštědle ($R \propto N^{0.588}$):
 $N \propto R^{1/0.588} = R^{1.7} \Rightarrow D = 1.7$
- Řetězec v lineární konformaci:
 $R \propto N \Rightarrow D = 1$

