

Note sulla statistica dei polimeri

Obiettivi:

Acquisire una conoscenza “semiquantitativa” di base del comportamento statistico dei polimeri, al fine di poterla utilizzare per fare stime del comportamento medio di polimeri non strutturati.

Alla fine di questo modulo dovreste:

Poter prevedere la conformazione media di una catena polimerica, nota la sua flessibilità, sia in 3D che in 2D. Determinare alcune caratteristiche chimico-fisiche dei polimeri dalla distribuzione delle loro conformazioni.

Introduzione

In certe condizioni, le interazioni intramolecolari in una molecola polimerica non hanno la forza, né la specificità per superare le interazioni della molecola polimerica con il solvente. Il risultato è che la molecola polimerica campiona molte conformazioni accessibili, tutte prossime in energia relativamente all'agitazione termica (kT): le molecole si comportano quindi come catene che fluttuano a caso, senza una struttura definita.

Perché è importante studiare le proprietà delle catene random?

- La forma random è entropicamente favorita, le strutture *random* rappresentano stati possibili per le proteine: il *folding* è il trionfo dell'informazione.
- Molte molecole biologiche di interesse, ds-DNA, ss-DNA, RNA esistono parte del loro tempo in uno stato random.
- Il comportamento delle molecole in struttura *random* è controllato da proprietà delle catene. Queste proprietà sono importanti nei processi biologici.

Quanto è random il *random*?

Una particella browniana: una particella di carbonio che fluttua nell'acqua. Assume un comportamento casuale, la posizione all'istante t non è correlata con quella all'istante $t-dt$ o $t+dt$. È difficile definire una traiettoria. Un sistema come una particella in moto browniano può essere trattabile se ci accontentiamo di averne una descrizione meno precisa, probabilmente possiamo rispondere alla domanda “quale è la probabilità che la particella esca dal campo del microscopio dopo 5 minuti?” cioè una prevedibilità di bassa qualità nella descrizione del sistema. Si può ottenere spesso una descrizione macroscopica (nel tempo o nella dimensione) di un sistema microscopico. Per le catene polimeriche, le grandezze più semplici che possiamo descrivere spesso sono quelle legate alla dimensione: la distanza media tra le code della catena, il raggio di girazione, la lunghezza di persistenza.

Il moto browniano: una breve nota

Il moto browniano fu scoperto nel 1827 dal botanico inglese Robert Brown (1773-1858) che riportò il moto di una particella di polline sospesa nell'acqua, descrivendola come una “danza” casuale. Le particelle sembravano muoversi spontaneamente, senza stimolo esterno. Un certo numero di persone credettero che questa fosse una dimostrazione della presenza di una “energia vitale” che determinava il movimento, e che questa fosse una prova dell'esistenza di una sostanza che rendesse differenti le cose animate da quelle inanimate. Dopo decenni di discussione, furono Albert Einstein ed il fisico polacco Marian Smoluchovski (1872-1917) a trovare la spiegazione del moto browniano nel moto termico caotico delle molecole. Una particella browniana è spinta da una folla di molecole in direzioni casuali. La teoria

di Einstein-Smoluchovski fu poi confermata dall'esperimento di Perrin (1870-1942) che costituì quindi una prova definitiva che la materia è composta di atomi.¹

Il percorso di una catena polimerica assomiglia molto al moto browniano di una particella.

La distanza di due punti occupati da una particella in moto browniano alla velocità media v , tra due istanti t_1 e t_2 è:

$$R = \sqrt{l[v(t_2 - t_1)]} \text{ (equazione di Einstein-Smoluchovski)}$$

Dove l è la distanza media di cammino rettilineo della particella (pari a $mkT^{1/2}(3\pi\eta r)$). R è lo spostamento medio, o meglio **medio quadratico**: $R = \langle (R_2 - R_1)^2 \rangle^{1/2}$.

La dimensione delle catene polimeriche

L'analogo polimerico per l'equazione di Einstein-Smoluchovski è

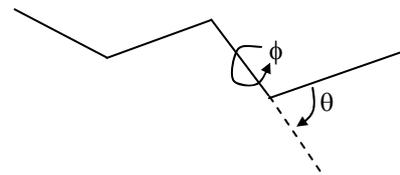
$$R = \sqrt{lL}$$

dove L è la lunghezza curvilinea (*contour length*) del polimero.

È importante notare da subito la presenza della potenza ^{1/2} in questa formula, che la differenzia drasticamente da quello che potrebbe essere la lunghezza di una molecola perfettamente rettilinea (o il moto lungo una retta, per l'analogo di una particella in moto, ad esempio in moto nel vuoto).

Questa legge di potenza implica che $R \sim L^{1/2}$, cioè che $R/L \sim 1/L^{1/2}$ cioè diminuisce con L . Il rapporto tende a zero con $L \rightarrow \infty$ per qualsiasi l .

Digressione: Un modello fisico per la descrizione di un sistema reale è una rappresentazione semplificata di una realtà che dipende da un numero alto di fattori correlati in maniera complessa, tanto che una trattazione analitica completa pare impossibile. Il modello consente di fare semplificazioni che rendono trattabile il problema, con l'avvertenza che le soluzioni possono essere valide solo con approssimazione e/o in certe condizioni per certi sistemi specifici e/o per la sola descrizione di alcuni aspetti del sistema. Nonostante queste avvertenze, è possibile giungere ad una comprensione maggiore del sistema grazie alle derivazioni quantitative che il modello consente, fino ad ottenere previsioni del comportamento del sistema reale. Nel caso della statistica dei polimeri, bisogna accontentarsi di una "descrizione grossolana" dei sistemi, lontana dalla descrizione delle posizioni atomiche, ottenibili, ad esempio, per i sistemi cristallini.

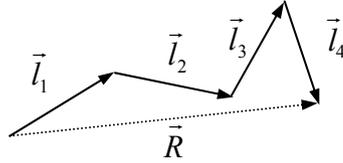


La freely-jointed chain

Le grandezze nominate nel paragrafo precedente dipendono dalla natura del polimero, nel senso che, ad esempio, dipendono dal numero di gradi di libertà della molecola. Alcuni tipi di polimero possono essere trattati come se totalmente privi di restrizioni: l'angolo di rotazione ϕ e quello di legame ψ sono variabili liberamente. Altri devono essere trattati come estremamente rigidi (forti restrizioni su ϕ e ψ), altri stanno in mezzo alle due condizioni.

¹ Around 1908, Perrin began to study Brownian motion, the erratic movement of particles suspended in a liquid. Einstein's mathematical analysis (1905) of this phenomenon suggested that the particles were being jostled by the randomly moving water molecules around them. Using the newly developed dark-field microscope, Perrin carefully observed the manner of sedimentation of these particles and provided experimental confirmation of Einstein's equations. His observations also enabled him to estimate the size of water molecules and atoms as well as their quantity in a given volume. This was the first time the size of atoms and molecules could be reliably calculated from actual visual observations. Perrin's work helped raise atoms from the status of useful hypothetical objects to observable entities whose reality could no longer be denied (Britannica online).

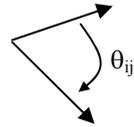
La freely-jointed chain è una catena ipotetica formata da N legami tra $(N+1)$ elementi; tutti i legami hanno lunghezza uguale e fissa e tutti gli angoli di legame sono equiprobabili. \vec{l}_i è il vettore che descrive la lunghezza e la posizione del legame i -esimo. \vec{R} è il vettore della distanza tra le code. Si noti che $\langle \vec{R} \rangle = 0$, poiché tutte le direzioni di \vec{R} sono equiprobabili, ed \vec{R} può corrispondere a $-\vec{R}$, ma $\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle \neq 0$.



$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \vec{l}_j \right) \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i) + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j) \right\rangle$$

questa è una formulazione generale, valida anche per altri modelli: di volta in volta il valore delle due sommatorie potrà essere differente. Per la freely-jointed chain, la prima sommatoria avviene per legami di lunghezza uguale e fissa,

$$= \langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle l^2 \sum_{i=1}^N 1 + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N l^2 \cos \theta_{ij} \right\rangle = Nl^2 + \left\langle \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N l^2 \cos \theta_{ij} \right\rangle$$



e il prodotto misto avviene tra vettori la cui direzione reciproca non è correlata (per cui la media del loro prodotto scalare è zero): risulta che $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$, per cui:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = Nl^2 = Ll$$

da cui la distanza coda-coda quadratica media:

$$R = \langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{Nl} = \sqrt{Ll}$$

che rappresenta un risultato molto importante, nonostante l'ipotesi del modello.

Ricaviamo in un modo alternativo la legge di $L^{1/2}$: consideriamo una catena polimerica costituita di N subunità che siano congiunte in modo qualsiasi (freely jointed chain). Il vettore coda-coda $\vec{R}_N = \vec{R}$ è dato da:

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$$

con i il numero del segmento corrente. N è il numero totale dei segmenti. \vec{l}_i è il vettore coda-coda per il segmento i -esimo. Si consideri che tutti i segmenti hanno uguale lunghezza $|\vec{l}_i| = l$, mentre le loro direzioni sono completamente casuali ed indipendenti l'una dalle altre. \vec{R}_{N-1} è simile al vettore coda-coda della catena, ma corrisponde ad una catena con un segmento in meno, l' $(N-1)$ -esimo.

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i; \quad \vec{R}_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \vec{l}_i; \quad \vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{l}_N$$

Il valore medio del vettore \vec{R}_N , come quello di tutte le sue componenti è zero, cioè $\langle \vec{R}_N \rangle = 0$ semplicemente perché il vettore coda-coda può essere uguale a \vec{R}_N come a $-\vec{R}_N$ con la stessa probabilità. Di conseguenza ha senso cercare di

calcolare il valore medio del modulo del vettore $\langle |\vec{R}_N| \rangle$ per avere un'idea della dimensione delle catene. Spesso si utilizza il valore quadratico, anch'esso descrittivo della dimensione della catena:

$$\bar{R}^2_N \equiv \langle \vec{R}^2_N \rangle = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{R}_N \rangle = \langle |\vec{R}_N|^2 \rangle$$

Dalla scomposizione ricorsiva segue che:

$$\bar{R}^2_N = \bar{R}^2_{N-1} + 2\vec{R}_{N-1} \cdot \vec{l}_i + \vec{l}_i^2 = \bar{R}^2_{N-1} + 2|\vec{l}_i \vec{R}_{N-1}| \cos \theta_N + l^2$$

in cui l'angolo θ_N è quello tra i due ultimi segmenti della catena e l è il modulo di \vec{l}_i .

Nel caso di una freely-jointed chain, la direzione del vettore coda-coda non dipende dalla forma del resto della catena.

Deriva che l'angolo θ_N può assumere ogni valore da 0° a 180° per cui $\langle \cos \theta_N \rangle = 0$. Da questo segue che:

$$\langle \vec{R}^2_N \rangle = \langle \vec{R}^2_{N-1} \rangle + l^2$$

Per cui la distanza coda-coda quadratica aumenta di l^2 per ogni segmento aggiunto. Per induzione si può dedurre che:

$$\langle \vec{R}^2_N \rangle = Nl^2 = Ll$$

Per cui, si può derivare la dimensione di una catena polimerica:

$$R_N = \langle \vec{R}^2_N \rangle^{1/2} = N^{1/2}l = L^{1/2}l^{1/2}$$

Questa derivazione è valida per la "freely-jointed chain."

I segmenti di Kuhn

La flessibilità di un polimero non si nota sulle piccole distanze, ma si mostra al crescere della scala e sembra poco plausibile, in effetti, che un polimero reale si comporti come una freely-jointed chain in cui le direzioni successive dei singoli legami adiacenti non siano correlate. Werner Kuhn (1899-1963) suggerì l'idea per rendere plausibile questo modello manifestamente artificiale, notando che la correlazione tra i legami i -esimo e $i+k$ -esimo svanisce mano a mano che k aumenta. Si può quindi ipotizzare la presenza di una lunghezza di soglia, l_{eff} . Ogni segmento più corto di l_{eff} può essere considerato rigido, per cui la sua distanza coda-coda è approssimativamente uguale alla contour length; allo stesso tempo, differenti segmenti lunghi l_{eff} si comportano in modo indipendente. Questi sono detti *segmenti effettivi* o *segmenti di Kuhn*, dal nome del chimico-fisico. Una molecola di lunghezza² L contiene $N_{eff} = L/l_{eff}$ segmenti di Kuhn. Siccome questi segmenti sono praticamente indipendenti, l'equazione per la freely-jointed chain può essere riscritta:

$$R^2 = \langle \vec{R}^2 \rangle = N_{eff} l_{eff}^2 = \left(\frac{L}{l_{eff}} \right) l_{eff}^2 = Ll_{eff}$$

che in effetti definisce $l_{eff} = R^2/L$. Il segmento di Kuhn definisce approssimativamente la scala in cui una catena polimerica resta rettilinea.

Ad esempio, per una catena polimetilenica con N grande, per cui risulta che $L = 0.83Nl$ e $\langle R^2 \rangle = 6.7Nl^2$, $N/N_{eff} \approx 10$ legami reali ogni legame efficace.

² La lunghezza qui è intesa come lunghezza massima della catena, come se la catena fosse stirata nel modo più completo possibile senza alterare le lunghezze dei legami. Questo può essere inferiore alla somma delle lunghezze di tutti i legami che costituiscono lo scheletro della catena.

La densità di un gomito statistico

Il gomito statistico che normalmente forma un polimero usualmente non assomiglia molto ai gomiti a cui siamo abituati: è molto più lasco e contiene molto spazio vuoto. Se la dimensione di una catena composta di N segmenti effettivi di lunghezza l ciascuno è uguale ad $R = lN^{1/2}$, allora il volume occupato da una catena può essere stimato come $V \sim (4/3)\pi R^3 \sim R^3 \sim l^3 N^{3/2}$. Dal volume di una catena e dal numero dei segmenti, possiamo ricavare la concentrazione media, c^* , dei segmenti di un gomito:

$$c^* = \frac{N}{V} \sim \frac{N}{l^3 N^{3/2}} = l^{-3} N^{-1/2}$$

per cui per una catena sufficientemente lunga ($N \gg 1$) la concentrazione dei segmenti c^* diviene estremamente bassa.

Se $c < c^*$, allora i gomiti individuali non interagiscono, se invece $c > c^*$, allora i gomiti si interpenetrano e le catene sono ingarbugliate. Il valore c^* rappresenta una concentrazione critica ed abbiamo visto che è estremamente piccolo per polimeri lunghi: i polimeri si comportano come gomiti indipendenti solo a concentrazioni estremamente basse.

Se impieghiamo ϕ , la frazione di volume occupato, invece di c , otteniamo che per un volume v di un singolo segmento a concentrazione c per unità di volume, $\phi = cv$. (In un polimero fuso, $\phi = 1$)

Se d è lo spessore caratteristico di un polimero, possiamo pensare un segmento effettivo come un cilindro di spessore d e altezza l , per cui $v \sim ld^2$. Il valore ϕ^* di soglia allora vale:

$$\phi^* \sim c^* v \sim \frac{N}{l^3 N^{3/2}} ld^2 = \left(\frac{d}{l}\right)^2 N^{-1/2}$$

l/d varia da numeri dell'ordine di 1 per polimeri flessibili di sintesi, a 50 per il DNA a doppia elica.

Provando qualche valore numerico, vediamo che se il polimero contiene 10^4 unità in una catena flessibile, allora i gomiti iniziano ad interpenetrarsi quando la frazione di volume del polimero è 10^{-2} , cioè il polimero occupa solo l'1 % del volume della soluzione. Per questi motivi, c'è un ampio spettro di concentrazioni $\phi^* < \phi < 1$ in cui i gomiti sono pesantemente ingarbugliati, pur essendoci poco polimero in soluzione. Questo stato si definisce come *semidiluito*.

Se $\phi \sim 1$, invece, la soluzione si dice *concentrata*. Lo stato intermedio semidiluito esiste solamente quando le catene sono molto lunghe, mentre solo gli stati diluiti o concentrati sono possibili per catene corte.

Il raggio di girazione

Il raggio di girazione R_G è definito come il valore quadratico medio (radice della media dei quadrati) delle distanze ρ tra gli $N+1$ atomi della catena (composta di N segmenti) ed il centro di gravità della catena:

$$R_G^2 = \left\langle \sum_{i=0}^N \rho_i^2 \right\rangle / (N+1)$$

Il raggio di girazione è una dimensione caratteristica della molecola. Alcuni metodi permettono di determinare R_G senza fare assunzioni sulla forma della molecola. Per una catena ideale, $R_G^2 = \langle \bar{R}^2 \rangle / 6$, (per $N \rightarrow \infty$).

I momenti di una distribuzione

In genere non tutte le distribuzioni di probabilità si prestano ad una rappresentazione succinta come espressione matematica o come rappresentazione grafica. I momenti della distribuzione sono un modo generale per caratterizzare e paragonare distribuzioni diverse e, in principio, si può giungere al livello di raffinatezza desiderato, includendo momenti di ordine sempre più alto.

Il secondo momento della distanza coda-coda $\langle \bar{R}^2 \rangle$ caratterizza la distribuzione spaziale ad un primo ordine di approssimazione. Per una maggiore precisione, si può utilizzare anche il momento quarto $\langle \bar{R}^4 \rangle$. Sono i momenti pari, che sono rilevanti per distribuzioni sfericamente simmetriche, come quelle rilevanti in questo ambito. Molte delle proprietà configurazionali delle molecole polimeriche possono essere ricavate in funzione dei momenti delle distribuzioni relative, senza il bisogno di determinare quest'ultime.

Il momento secondo della distribuzione delle distanze coda-coda è il più usato per caratterizzare la distribuzione spaziale delle configurazioni.

La freely-rotating chain

La freely-jointed chain è un modello altamente non realistico, trascura le interazioni tra segmenti della catena polimerica, che nella realtà avvengono, e gli effetti del solvente, il risultato è che genera delle conformazioni non realistiche per il polimero. Altri modelli sono preferiti, come la *freely-rotating chain* o la *worm-like chain*.

La freely-rotating chain è un modello di catena costituito da segmenti di lunghezza identica, in cui è fissato l'angolo ϕ di legame, mentre è totalmente libero l'angolo θ di rotazione.

Il risultato di questa costrizione sulla distanza quadratica coda-coda, per catene molto lunghe (N alto), è:

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)$$

Ad esempio, se $\theta = 70^\circ$, $\cos \theta = 0.33$, per cui $\langle \bar{R}^2 \rangle = 2Nl^2$,

per cui un angolo fissato introduce, in questo caso, un fattore 2.0 relativamente alla freely-jointed chain. Se $\theta = 90^\circ$, il risultato si riduce alla freely-jointed chain (ma la catena è microscopicamente diversa)

Se $\theta < 90^\circ$, $\langle \bar{R}^2 \rangle > Nl^2$, la catena è più estesa; se $\theta > 90^\circ$, $\langle \bar{R}^2 \rangle < Nl^2$, la catena è meno estesa.

Segue che per questa catena (per N alti), il raggio di girazione vale: $R_G^2 = Nl^2 \frac{1}{6} \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)$.

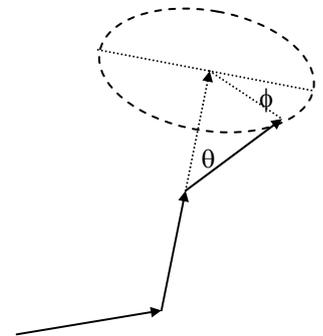
Per la freely-rotating chain, risulta che la persistence length (vide infra) vale, $p = l/(1 - \alpha)$, dove $\alpha = \cos \theta$ è il coseno della direzione di un segmento su quello precedente (ed $l\alpha$ è la proiezione di un segmento rispetto a quello precedente).

La catena a rotazione ristretta

Più realisticamente, ϕ non è completamente libero a causa di interazioni steriche che possono determinare un profilo complesso di energia potenziale in funzione di ϕ . Ad esempio nel polietilene, lo stato più stabile è il zig-zag planare, per cui $\phi = 0$. Nel caso in cui l'energia potenziale dipenda solo dall'angolo ϕ , ed in cui $E(-\phi) = E(\phi)$, per cui escludendo catene con centri di asimmetria, risulta che:

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right)$$

In genere, stati con $|\phi| < 90^\circ$ sono favorite, per cui, generalmente, $\langle \bar{R}^2 \rangle > \langle \bar{R}^2 \rangle_{\text{free.rot.}} > \langle \bar{R}^2 \rangle_{\text{free.join.}}$.



I polimeri ideali

Tutti i modelli presentati sopra rappresentano polimeri ideali, poiché:

- non ci sono interazioni tra segmenti
- non ci sono effetti di volume escluso
- non ci sono interazioni esplicite tra solvente e segmenti

Le soluzioni per questi modelli sono dette soluzioni ideali; un risultato ideale per queste soluzioni è del tipo:

$$R_{av} = \{\text{fattore dip. dalla natura del polim. (lungh. legame, angoli, en. pot.)}\} \times \{\text{fattori dip. dalla dimensione del polim.}\}$$

Si può definire un **rapporto caratteristico** $C_\infty = \langle \vec{R}^2 \rangle / Nl^2$, che può essere utilizzato per contraddistinguere i polimeri reali. Il rapporto caratteristico vale 1 per la freely-jointed chain, per tutte le lunghezze di catena.

Tabella 1: Rapporto caratteristico per alcuni polimeri reali (i valori dipendono dal solvente)

Polimero	elemento ripetuto	C_∞
<i>freely jointed chain</i>		1
Polimetilene	$-\text{CH}_2-$	6.7
Polistirene (atattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	10.2
Polipropilene (atattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	7.0
Polipropilene (isotattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	5.7
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	6.9
Polidimetilsilossano	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-$	6.2
l-polipeptidi	$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})-\text{CO}-$	8.5–9.5
Polifosfato	$-\text{O}-\text{PO}_2-$	7.1
DNA		600

Per le catene flessibili, in analogia con quanto detto in precedenza, si può scrivere che $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nl_{eff}^2$, ove l_{ef} è una costante caratteristica del polimero, che è indipendente dal solvente, dal peso molecolare (riflette solo la configurazione di segmenti adiacenti), ed è dipendente dalla temperatura (ad esempio poiché la libertà rotazionale dipende dalla temperatura). **Le catene flessibili ristrette nella rotazione possono essere trattate come se fossero catene completamente senza restrizioni con una lunghezza di legame l_{ef} maggiore della reale distanza tra i monomeri.** Ad esempio, $l_{eff} \approx 3l$ per molti polimeri sintetici. $l_{eff}l$ è una misura pratica della flessibilità di un polimero. **Non importa quanto sia rigida una molecola, può essere trattata come fatta di unità, abbastanza lunghe da essere orientazionalmente indipendenti da quelle adiacenti, a patto che la molecola sia sufficientemente lunga da essere trattabile in modo statistico.** Come detto in precedenza, questo tipo di approccio è stato introdotto da Kuhn negli anni '30, per cui i segmenti statistici sono detti "segmenti di Kuhn." $\langle \vec{R}^2 \rangle = N_{eff}l_{eff}^2$ definisce una catena ipotetica senza restrizioni che abbia la stessa contour-length della catena reale, ma sia costituita da un numero minore di segmenti. Se $L=Nl=N_{eff}l_{eff}$, in cui l_{eff} è la lunghezza del segmento di Kuhn e N_{eff} è il numero di segmenti di Kuhn. Quest'ultima è anche una chiave di lettura per il trattamento di una catena reale come fosse una freely-jointed chain.

Interazioni a lungo raggio: effetti di volume escluso

Di tutte le possibili configurazioni casuali di una catena polimerica reale, non sono ovviamente consentite quelle in cui la traiettoria dei legami di catena interseca se stessa. Pur essendo relativamente poco probabili, nell'insieme molto numerosi di configurazioni, l'esclusione di queste comporta cambiamenti nel comportamento delle catene. Il risultato è un aumento delle dimensioni $\langle R^2 \rangle$ delle catene e quindi esistono sempre delle correlazioni a lungo raggio tra i segmenti

delle catene. Le interazioni tra i segmenti di catena che hanno a che fare con la struttura del polimero e dei legami chimici sono catalogabili come interazioni a breve raggio, mentre sono dette interazioni a lungo raggio quelle che coinvolgono segmenti che sono lontani tra loro nella sequenza della catena (anche se vicini nello spazio quando interagiscono). Gli effetti a lungo raggio non dipendono solo dal volume delle catene, ma anche dalle interazioni con il solvente (e dalla temperatura). Quello che conta è il “covolume” di un paio di segmenti nel solvente: il covolume può essere alto in un buon solvente, e molto basso in un cattivo solvente per il polimero (in cui il polimero preferisce interagire con se stesso piuttosto che con il solvente). In analogia con il rapporto tra gas ideali e gas reali, si può definire un punto theta (Θ) in cui $\langle R^2 \rangle_{\text{reale}} = \langle R^2 \rangle_0$ ottenuto mediante una opportuna scelta di solvente e di temperatura.

Funzioni di distribuzione delle configurazioni delle catene polimeriche

Oltre alle dimensioni medie è spesso necessario sapere come le molecole di una popolazione si distribuiscono tra le possibili configurazioni accessibili. Ogni distanza tra le code è ottenibile grazie ad un (grande) numero di configurazioni accessibili, solo la molecola completamente stirata è ottenibile mediante una sola configurazione.

La probabilità che si abbia una distanza tra le code R è:

$$P_N(\vec{R}) = Q e^{\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nl^2}\right)}; \text{ ove } Q = \left[\frac{3}{2\pi Nl^2}\right]^{3/2}$$

in cui l è la lunghezza di segmento efficace, o di Kuhn, N il numero di segmenti di Kuhn e Q un fattore costante.

La catena di Porod e Kratky (la *worm-like chain*)

Questo modello ipotetico di catena incorpora il concetto di curvatura continua dello scheletro di una catena, in cui la direzione ad ogni punto della traiettoria è random. Questo modello è particolarmente apprezzato per la rappresentazione di catene rigide, ma non è limitato a queste.

La persistence length

Se viaggiamo lungo una catena polimerica, fissata la direzione nello spazio del primo segmento, dapprima il cambiamento di direzione sarà minimo e graduale: la catena conserva quindi una certa memoria della direzione iniziale. Mano a mano che ci si allontana la memoria diminuisce, fino a scomparire. Scelti due punti sulla catena, separati dalla lunghezza s , il valore del coseno dell'angolo compreso tra le direzioni della catena al punto iniziale e a quello distante s sono correlate da:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = e^{-s/p}$$

cioè vi è un calo esponenziale della correlazione delle direzioni; questa formula è una definizione di una particolare quantità, p , che è spesso nota come la lunghezza di persistenza di un polimero (*persistence length*).

La persistence length è definita come la media della somma delle proiezioni di tutti i legami ($j \geq i$) sul un legame i -esimo di una catena indefinitamente lunga.³

Per un segmento molto più corto di p , $\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 1$, per cui l'angolo con cui varia la direzione della catena fluttua intorno a zero. I segmenti di catena che sono prossimi su una scala comparabile a p hanno praticamente la stessa direzione. Nel caso opposto, in cui $s \gg p$, risulta che $\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 0$, che indica che $\theta(s)$ può assumere qualsiasi valore con uguale probabilità. Questo indica una totale perdita della memoria della direzione.

³ Mentre la distanza coda-coda quadratica media $\langle R^2 \rangle$ include la somma dei prodotti scalari di ogni legame con tutti gli altri della catena, la *persistence length* è la somma dei prodotti scalari mediati che coinvolgono un legame con se stesso e tutti quelli che lo seguono (solamente) nella catena infinita.

Siccome la memoria si estende in entrambe le direzioni, il segmento di Kuhn di lunghezza l_{eff} dovrebbe essere approssimativamente due volte la lunghezza di persistenza p . La relazione $l_{eff} = 2p$ è esatta per la *worm-like chain* e valida approssimativamente anche per gli altri modelli.

In linea di principio, la persistence length dovrebbe variare con la temperatura. Più è alta la temperatura di una catena e più questa si curva e, di conseguenza, minore è la sua persistence length ed il segmento di Kuhn. Nella maggior parte dei casi questa dipendenza non è importante, a causa del limitato campo di temperature accessibili.

Dalla freely-rotating chain, la worm-like chain

La freely-rotating chain è la base di partenza per la definizione della worm-like chain. Da questa si suppone che la lunghezza finita di ogni legame diminuisca progressivamente, mantenendo la costanza della contour length, nel limite di $l \rightarrow 0$ e $N \rightarrow \infty$, si ottiene la worm-like chain. Partendo dalla definizione di persistence length per la freely-rotating chain ($p = l/(1 - \alpha)$, dove $\alpha = \cos \theta$), si riduce l e, di conseguenza α mantenendo costante p . Si ottiene che:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = 2Lp \left[1 - \frac{p}{L} (1 - e^{-L/p}) \right]$$

che, nel limite di $L \rightarrow \infty$ ($L/p \gg 1$),

$$\left(\langle \vec{R}^2 \rangle \right)_{\infty} = 2Lp$$

Risulta che la rappresentazione della catena di Porod e Kratky dipende solo da due parametri, p e L . Per applicare questo modello alle catene reali, occorre considerare che L sia la lunghezza della catena alla massima estensione (generalmente inferiore a Nl).

Il passaggio a 2 dimensioni

Le relazioni precedenti sono derivate su 3 dimensioni (3D), ma nulla impedisce che siano derivate su 2, supponendo l'esistenza di catene equilibrate su un piano, invece che nello spazio. Le relazioni che si ricavano sono:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = 4Lp \left[1 - \frac{2p}{L} (1 - e^{-L/2p}) \right]$$

per cui per $L \rightarrow \infty$ ($L/p \gg 1$),

$$\left(\langle \vec{R}^2 \rangle \right)_{2D, \infty} = 4Lp$$

Se supponiamo che una catena equilibrata in 3D (per cui $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle$), sia proiettata su un piano (e non equilibrata su esso), risulta che

$$\langle \vec{R}^2 \rangle_{proj} = \langle \vec{R}_x^2 \rangle + \langle \vec{R}_y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle \vec{R}^2 \rangle_{3D} = \frac{1}{3} \langle \vec{R}^2 \rangle_{2D}$$