FIZIKA MEHKE SNOVI
2012/13

Domača naloga – model črvje verige

Jože Zobec

1 Uvod

To nalogo bi rad predstavil na malo drugačen način. Najprej bi rad pokazal končne rezultate in šele potem pot, kako pridemo do njih.

Tekom naloge bom ulomke v eni vrstici pisal kot

$$\frac{a_1a_2a_3\dots a_N}{b_1b_2b_3\dots b_M} \equiv a_1a_2a_3\dots a_N/b_1b_2b_3\dots b_M,$$

to pa zgolj zato, da se izognemo nepotrebnih oklepajev, tj. zavoljo lažjega branja.

V tej domači nalogi moram primerjati dva modela verig monomerov – tj. polimerov in sicer: model popolnoma gibke verige (PGV) in pa model črvje verige (WLC – *worm-like chain*). Ključne razlike so podane v tabeli 1.

Tabela 1: tu so predstavljene razlike med modeloma PGV in WLC. Model WLC je v limiti enak PGV, torej je WLC naravna razširitev PGV in smo res na pravi poti.

	PGV	WLC
F	$\frac{3}{2}k_BT\frac{r^2}{Na^2}$	$\frac{k_BT}{\ell_p}[\frac{r^2}{2Na} - \frac{r}{4} + \frac{Na}{4(1-r/Na)}]$
$\langle r^2\rangle$	a^2N	$\ell_p^2(2L/\ell_p + \mathrm{e}^{-2L/\ell_p})$
ℓ_p	$a/2$	$\kappa/k_BT = a\kappa_0/k_BT$

Shajamo iz Hamiltoniana

$$H = H_0 + H_{\text{upogib}} = H_0 + \frac{\kappa_0}{2}\sum_{i=0}^{N-1}|\hat{u}_i - \hat{u}_{i+1}|^2 = H_0 - \kappa_0\sum_{i=0}^{N-1}\hat{u}_i\cdot\hat{u}_{i+1} + C, \tag{1}$$

kjer je C konstanta, ki pove zgolj dolžine verige in jo lahko mirne duše odštejemo. Vektorji $\hat{u}_i$ so normirani, tj. $\hat{u} \equiv \vec{u}/|\vec{u}|$. V zvezni limiti lahko taisti Hamiltonian zapišemo kot

$$H \to \frac{\kappa}{2}\int_0^L \left|\frac{\mathrm{d}\hat{t}}{\mathrm{d}s}\right|^2 \mathrm{d}s = \frac{\kappa}{2}\int_0^L c(s)^2\mathrm{d}s, \qquad \hat{t} = \vec{t}/t, \quad \vec{t} = \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}s}, \tag{2}$$

kjer smo uvedli nove skalirane parametre: $L = aN$, kjer je a dolžina monomera, $\kappa = a\kappa_0$, s pa je naravni parameter na naši krivulji (polimeru). Zaradi elastičnega člena v Hamiltonianu ne bomo imeli ostrih zavojev – polimer bo gladka krivulja, $c(s)$ bo definiran po vsem območju.

2 Upogibni modul in persistenčna dolžina

Upogibni modul κ je povezan s persistenčno dolžino prek sledeče identitete.

$$\kappa = k_B T \ell_p, \tag{3}$$

To lahko izračunamo prek korelacijskih členov v Hamiltoninanu (1)

$$\langle \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j \rangle = \langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \int \mathrm{d}\Omega \cos\theta \exp(\beta\kappa_0 \cos\theta), \tag{4}$$

kjer je $\mathcal{N}$ ustrezna normalizacija, ki je kar isti integral, vendar brez $\cos\theta$. Integral (4) lahko zapišemo (po uvedbi nove spremenljivke $\cos\theta = x$) kot

$$\langle \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j \rangle = \frac{\int_{-1}^{1} x \mathrm{e}^{x\beta\kappa_0} \mathrm{d}x}{\int_{-1}^{1} \mathrm{e}^{x\beta\kappa_0} \mathrm{d}x}. \tag{5}$$

Spodnji integral, tj. $\mathcal{N}$, lahko kar takoj izračunamo

$$\mathcal{N} = \int_{-1}^{1} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} = \frac{1}{\beta\kappa_0} \mathrm{e}^{\beta\kappa_0} \Big|_{-1}^{1} = \frac{\mathrm{e}^{\beta\kappa_0} - \mathrm{e}^{-\beta\kappa_0}}{\beta\kappa_0} = \frac{2 \operatorname{sh} \beta\kappa_0}{\beta\kappa_0}. \tag{6}$$

Z integralom v števcu je nekoliko drugače. Integrirati ga je treba „per partes“, vendar je tudi enostaven integral

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{1} x \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} \mathrm{d}x &= \frac{1}{\beta\kappa_0} x \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} \Big|_{-1}^{1} - \frac{1}{\beta\kappa_0} \int_{-1}^{1} \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} \mathrm{d}x = \\ &= \frac{1}{\beta\kappa_0} \left[x \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} - \frac{1}{\beta\kappa_0} \mathrm{e}^{\beta\kappa_0 x} \right]_{x=-1}^{x=1} = \\ &= \frac{2}{\beta\kappa_0} \Big(\operatorname{ch} \beta\kappa_0 - \frac{1}{\beta\kappa_0} \operatorname{sh} \beta\kappa_0 \Big). \end{aligned} \tag{7}$$

Izraz (4) je torej enak

$$\langle \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j \rangle = \langle \cos\theta \rangle = \frac{\operatorname{ch} \beta\kappa_0}{\operatorname{sh} \beta\kappa_0} - \frac{1}{\beta\kappa_0}. \tag{8}$$

Z razvojem za majhne β dobimo obnašanje okrog $T \to \infty$, ki je linearno, vendar takrat verjetno nimamo več polimerne faze. Izraz (8) je treba razviti za nizke temperature, oz. velike β in dobimo rezultat

$$\langle \cos\theta \rangle \xrightarrow{\beta\to\infty} 1 - \frac{1}{\beta\kappa_0}. \tag{9}$$

Vendar pa lahko enačbo (4) izračunamo tudi drugače. Ker vemo da gre za korelacije in vemo, da morajo slednje padati eksponentno glede na persistenčno dolžino, mora hkrati veljati tudi to

$$\langle \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j \rangle = \exp\left(-\frac{|i-j|a}{\ell_p} \right). \tag{10}$$

Hamiltonian nam narekuje, da moramo gledati korelacije sosedov, zatorej vzamemo $j = i + 1$,

$$\langle \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j \rangle = \exp\left(-\frac{a}{\ell_p} \right) \approx 1 - \frac{a}{\ell_p}. \tag{11}$$

Če sedaj primerjamo enačbi (11) in (9), dobimo

$$\ell_p = a\kappa_0\beta = \kappa\beta = \frac{\kappa}{k_B T} \tag{12}$$

3 Entropijska elastičnost

To smo v PGV ponazorili z F, tj. prosto energijo. V potu profesorjevega obraza smo se prebili do izraza

$$F = \frac{3}{2} k_B T \frac{r^2}{Na^2}. \tag{13}$$

Tu se bomo vsega seveda lotili prek Hamiltoniana (2). Naš polimer bomo sedaj raztegnili s silo $\mathcal{F}$ v smeri $\hat{r}$ in tako dobili

$$H' = H - \mathcal{F}\hat{r} \cdot \int_0^L \hat{t}(s) \mathrm{d}s. \tag{14}$$

Dodatek v hamiltonianu predstavlja prejeto delo. Recimo, da je sila močna, tako da je $\hat{t}$ skoraj vzporeden na $\hat{r}$. Potem se splača $\hat{t}$ parametrizirati glede na smer $\hat{r}$ tako, da $\hat{t}(s) = t_\parallel \hat{e}_x + \vec{t}_\perp(s)$. Vektorja $\hat{t}(s)$ lahko v vsaki točki opišemo le z dvema komponentama, če ustrezno izberemo koordinatni sistem, vendar se bo ta zaradi zvijanja polimerne klobke moral vrteti, zaradi česar $\vec{t}_\perp(s)$ ostaja dvokomponentni vektor.

Zaradi velike obremenitve lahko izraze v en. (14) poenostavimo tako

$$\hat{r} \cdot \hat{t} \approx t_\parallel = \sqrt{1 - |\vec{t}_\perp|^2} \approx 1 - \frac{1}{2}|\vec{t}_\perp|^2 \tag{15}$$

$$\left| \frac{\mathrm{d}t_\parallel}{\mathrm{d}s} \right|^2 = \left(\frac{\mathrm{d}t_\parallel}{\mathrm{d}s} \right)^2 + \left| \frac{\mathrm{d}\vec{t}_\perp}{\mathrm{d}s} \right|^2 \approx \left| \frac{\mathrm{d}\vec{t}_\perp}{\mathrm{d}s} \right|^2. \tag{16}$$

Naš Hamiltonian (14) tako postane

$$H \approx \int_0^L \left(\frac{\kappa}{2} \left| \frac{\mathrm{d}\vec{t}_\perp}{\mathrm{d}s} \right|^2 + \frac{\mathcal{F}}{2} |\vec{t}_\perp|^2 \right) \mathrm{d}s - \mathcal{F}L. \tag{17}$$

Radi bi se znebili diferencialov in operirali le s $\vec{t}_\perp$-ji, zato bomo naredili Fourierovo transformacijo in dobili čisto integralsko enačbo. Preživeli bodo le kosinusni členi,

$$\vec{t}_\perp = 2 \sum_q \vec{a}_q \cos qs, \tag{18}$$

$$\vec{a}_q \equiv \frac{1}{L} \int_0^L \mathrm{d}s \; \vec{t}_\perp \cos qs, \tag{19}$$

s čimer dodatno poenostavimo en. (17)

$$H = L\sum_{q=1}^{\infty}(\kappa q^2 + \mathcal{F})|\vec{a}_q|^2 - \mathcal{F}L. \tag{20}$$

Porazdelitev spremenljivk takega hamiltoniana je Gaussova in iz ekviparticijskega izreka vemo, da na vsako prostostno stopnjo pride $k_BT/2$ energije. Ker ima naš vektor $\vec{a}_q$ dimenzijo 2, pomeni da bomo imeli ravno k_BT, tj. če nadaljujemo od (20)

$$H = L\sum_{q=0}^{\infty}\overbrace{(\kappa q^2 + \mathcal{F})\langle|\vec{a}_q|^2\rangle}^{k_BT}. \tag{21}$$

To vedoč lahko izračunamo raztezek r prek en. (15)

$$\begin{aligned}
\frac{r}{L} &= \frac{1}{L}\int_0^L \langle\hat{r}\cdot\hat{t}\rangle \approx 1 - \frac{1}{2L}\int_0^L \langle|\vec{t}_\perp(s)|^2\rangle \mathrm{d}s = \\
&= 1 - 2\sum_q \langle|\vec{a}_q|^2\rangle \approx 1 - \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}q\ \langle|\vec{a}_q|^2\rangle = 1 - \frac{k_BT}{\pi}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}q}{\kappa q^2 + \mathcal{F}} = \\
&= 1 - \frac{k_BT}{\pi\kappa}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}q}{q^2 + \mathcal{F}/\kappa} = 1 - \frac{k_BT}{\pi\kappa}\sqrt{\frac{\kappa}{\mathcal{F}}}\,\mathrm{arc\,tg}\left(q\sqrt{\frac{\kappa}{\mathcal{F}}}\right)\Bigg|_{q=0}^{q=\infty} = \\
&= 1 - \frac{k_BT}{\pi\sqrt{\kappa\mathcal{F}}}\frac{\pi}{2} = 1 - \frac{k_BT}{\sqrt{4\kappa\mathcal{F}}},
\end{aligned} \tag{22}$$

sedaj pa še uporabimo $\kappa = \ell_p k_BT$ in dobimo

$$\frac{r}{L} \approx 1 - \sqrt{\frac{k_BT}{4\ell_p\mathcal{F}}}, \quad \text{oz.} \quad \mathcal{F} \approx \frac{k_BT}{4\ell_p}\frac{1}{(1-r/L)^2}. \tag{23}$$

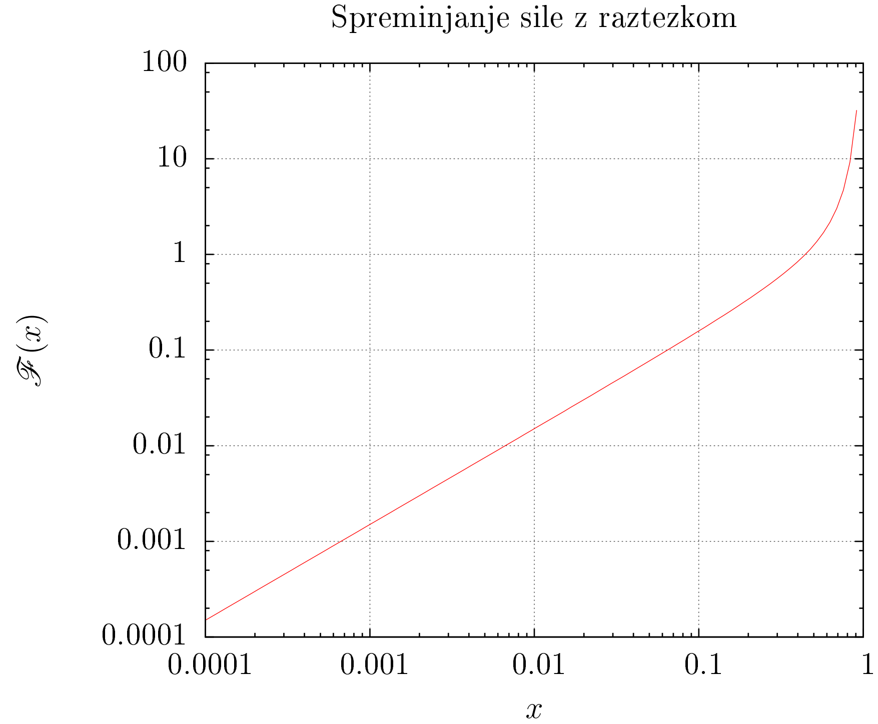
Ta enačba je veljavna v režimu velikih obremenitev. Pravi rezultat izgleda takole

$$\mathcal{F}(r) = \frac{k_BT}{\ell_p}\left[\frac{r}{L} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{(1-r/L)^2} - 1\right)\right]. \tag{24}$$

Sedaj se že kar sama od sebe ponuja substitucija v brezdimenzijsko obliko

$$\mathscr{F} = \frac{\mathcal{F}\ell_p}{k_BT}, \quad x = r/L.$$

Funkcijo $\mathscr{F}(x)$ vidimo na grafu 1 v log-log skali.



Slika 1: Kot vidimo, imamo na začetku res v zelo dobrem približku linearen odziv, ki pa blizu pola hitro naraste čez vse meje in pri '$x = 1$' dobimo potenčno singularnost.

Izraz (24) lahko integriramo, in tako dobimo prosto energijo F, ki tukaj predstavlja prožnostno energijo. Naredimo nedoločen integral po r,

$$F = \int \mathcal{F}(r)\mathrm{d}r = \frac{k_B T}{\ell_p} \int \mathrm{d}r \left[\frac{r}{L} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4(1-r/L)^2}\right] = \\ = \frac{k_B T}{\ell_p}\left[\frac{r^2}{2L} - \frac{r}{4} + \frac{L}{4}\frac{1}{1-r/L}\right] + \text{konst.} \tag{25}$$

Če izraz (25) razvijemo za $r \ll L$ in upoštevamo, da v tem primeru velja $\ell_p = a/2$ in $L = Na$, potem dobimo

$$F = \frac{2k_B T}{a}\left[\frac{r^2}{2L} - \frac{r}{4} + \frac{L}{4}(1 + r/L + r^2/L^2)\right] + \text{konst.} = \\ = \frac{2k_B T}{a}\frac{3r^2}{4L} + \text{konst.} = \frac{3}{2}k_B T\frac{r^2}{Na^2} + \text{konst.} \tag{26}$$

kjer sem izraz razvil do $\mathcal{O}(r^3)$ in do aditivne konstante natančno. Izraz (26) je natanko enak tistemu, ki ga dobimo v režimu PGV.

4 Povprečen kvadrat oddaljenosti v r

Pa izračunajmo ta $\langle r^2 \rangle$. Tega se bomo lotili tako

$$
\begin{aligned}
\langle r^2\rangle = \langle \vec{r}\cdot\vec{r}\rangle = \\
&= \left\langle \int_0^L \vec{t}(s)\mathrm{d}s \cdot \int_0^L \vec{t}(s')\mathrm{d}s' \right\rangle = \\
&= \int_0^L \mathrm{d}s \int_0^L \mathrm{d}s' \langle \vec{t}(s)\cdot\vec{t}(s')\rangle = \\
&= \int_0^L \mathrm{d}s \int_0^L \mathrm{d}s'\ \mathrm{e}^{|s-s'|/\ell_p},
\end{aligned} \tag{27}
$$

kjer smo uporabili dejstvo, da morajo korelacije padati eksponentno, saj je sistem zadosti ergodičen. Zaradi te absolutne vrednosti moramo paziti, kako bomo naprej integrirali. Integral bomo razbili na dva primera:

$$
\begin{aligned}
s < s' &\longrightarrow \mathrm{e}^{-\frac{s-s'}{\ell_p}}, \\
s > s' &\longrightarrow \mathrm{e}^{-\frac{s'-s}{\ell_p}}.
\end{aligned}
$$

Sedaj lahko nadaljujemo od (27) in uporabimo aditivnost integralov

$$
\begin{aligned}
\langle r^2\rangle &= \int_0^L \mathrm{d}s \left[\int_0^s \mathrm{d}s'\ \mathrm{e}^{-(s-s')/\ell_p} + \int_s^L \mathrm{d}s'\ \mathrm{e}^{-(s'-s)/\ell_p} \right] = \\
&= \ell_p \int_0^L \mathrm{d}s\ \left[1 - \mathrm{e}^{-s/\ell_p} + 1 - \mathrm{e}^{-s/\ell_p}\mathrm{e}^{-L/\ell_p} \right] = \\
&= \ell_p^2 \Big(2L/\ell_p + \mathrm{e}^{-2L/\ell_p} \Big).
\end{aligned} \tag{28}
$$

Naredimo limito za dolge verige – $L \gg \ell_p$,

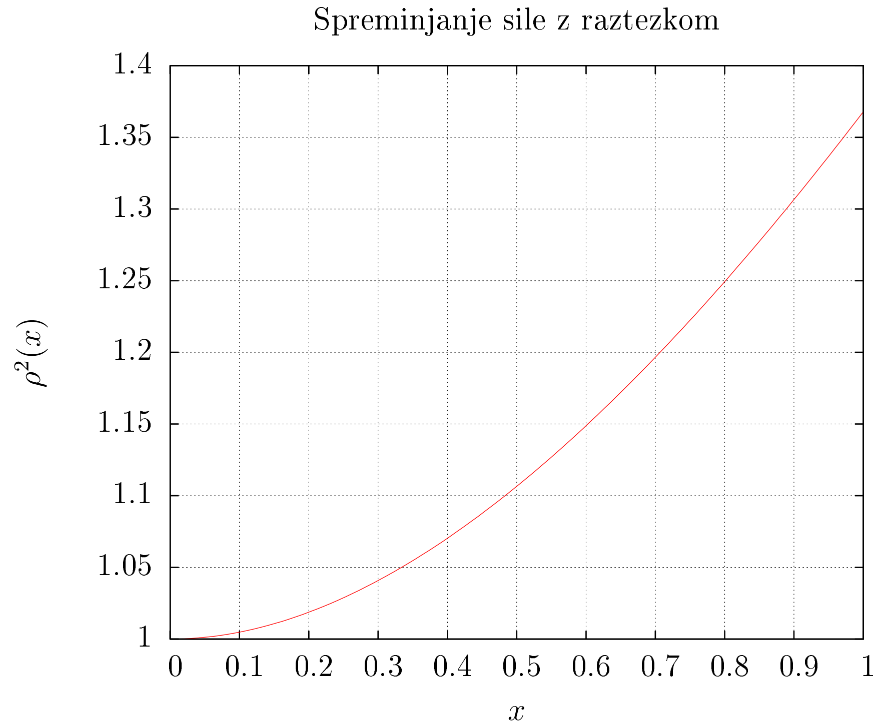
$$
r^2 \sim 2\ell_p L = 2\ell_p N a \approx N a^2 \quad \Longrightarrow \quad r \sim a\sqrt{N}, \tag{29}
$$

kjer smo upoštevali, da je v tej limiti $\ell_p = a/2$. To je čisto isti rezultat kot v PGV. Kadar pa je veriga prekratka se ne bo obnašala kot PGV, ampak bo za $L \ll \ell_p$ veljalo

$$
r \propto \ell_p, \tag{30}
$$

kar je seveda smiselno: takrat bo veriga namreč bila tako kratka, da bo edina karakteristična dolžina ki jo veriga pozna, kar persistenčna dolžina ℓ_p.

Spet lahko na podlagi enačbe (29) vpeljemo brezdimenzijski $\rho^2(x)$, kjer smo tokrat vzeli $x = 2L/\ell_p$. Graf lahko vidimo na sliki 2.



Slika 2: Pričnemo s konstantnim členom, kot napoveduje enačba (30). Ko polimerna klobka postaja daljša, smo čedalje bolj v linearnem režimu.