فیزیک آماری و پلی مرها

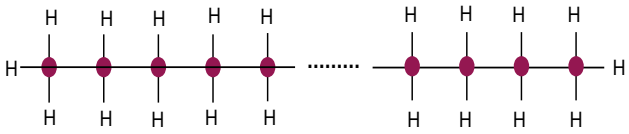
وحیدکریمی پور_ دانشکده فیزیک ـ دانشگاه صنعتی شریف

۱۷ دی ۱۴۰۰

۱ مقدمه

یکی از جذابیت های مهم مکانیک آماری این است که روش هایی را به ما یاد می دهد که با استفاده از آن ها می توانیم مسایل مهمی را در گستره وسیعی از موضوعات دیگر حتی در خارج از فیزیک از اقتصاد گرفته تا زیست شناسی مطالعه کنیم. در این درس به یکی از این موضوعات یعنی ساختار پلیمرها می پردازیم. یک پلیمر [۱] یا یک ماکرومولکول [۲] (مثل پروتئین) زنجیره ای طولانی از مولکول هاست که در یک ساختار معمولا خطی به دنبال هم چیده شده اند. شکل (۱) نمونه ای از یک پلیمر را نشان می دهد. اجزاء کوچکی از مولکولها که از کنار هم گذاشتن آنها یک پلیمر درست شده مونومر [۳] نامیده می شوند. تعداد مونومرها معمولا چیزی بین $10^5, 1000, 100$ و یا حتی 10^9 است. ساختار یک پلی مر بسیار انعطاف پذیر است و به همین دلیل نیز موادی که پلی مر ساخته می شوند، چه در قالب فیبر، یا غشا و فیلم نازک یا اشکال سه بعدی نرم و انعطاف پذیرند.

[۱] Polymer
[۲] Macromolecule
[۳] Monomer



شکل ۱: ....

۲ پلیمر یا زنجیره ایده آل

اولین قدم برای فهم ساختار پلیمر ها چه به صورت انفرادی و چه به صورت جمعی این است که یک پلیمر ایده آل را تعریف و مطالعه کنیم. پلیمر ایده آل را زنجیره ای از اتم ها در نظر می گیریم که بجز آن نیرویی که مونومرهای نزدیک را به هم پیوسته و از آنها یک پلیمر ساخته هیچ گونه نیروی دیگری چه کوتاه برد و چه بلندبرد بین این مونومرها وجود ندارد و مونومرهای نزدیک به هم هیچ گونه همبستگی با یکدیگر ندارند و پلی مر کاملا انعطاف پذیر است. شکل فضایی چنین پلیمری را می توان به عنوان مسیر یک ولگرد در فضای سه بعدی در نظر گرفت، شکل (**؟؟**) این تناظر را نشان می دهد. این که گفتیم هیچ نیروی بلندبرد یا کوتاه بردی بین مونومرها وجود ندارد معنایش این است که مونومر ها یکدیگر را دفع یا جذب نمی کنند حتی اگر در یک نقطه از فضا قرار بگیرند. در مدل ولگشت معنایش این است که ولگرد می تواند از مکان هایی که قبلا از آن ها عبور کرده دوباره عبور کند. ساده ترین سوالی که می توانیم طرح کنیم این است که طول پلی مری به این شکل به طور متوسط چقدر است. با توجه به تشابه نشان داده شده در شکل (**؟؟**) می توانیم پاسخ این سوال را به سادگی پیدا کنیم. برای یک مسیر خاص می توانیم بنویسیم:

$$\mathbf{R}_N = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \cdots + \cdots \mathbf{r}_N \qquad (۱)$$

حال به طور متوسط می دانیم که

$$\langle \mathbf{r}_i \rangle = 0 \qquad \langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle = b^2 \delta_{ij}. \qquad (۲)$$

این رابطه در واقع بیان می کند که هر مونومری می تواند در همه جهات با احتمال یکسان قرار بگیرد و هیچ گونه همبستگی ای بین جهت های دو مونومر همسایه نیز وجود ندارد. با توجه به این رابطه خواهیم داشت:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = Nb^2. \tag{۳}$$

در نتیجه اگر اندازه پلی مری را با N مونومر را با R_N نشان دهیم اندازه متوسط چنین پلی مری برابر است با:

$$R_n \sim N^{\frac{1}{2}} b. \tag{۴}$$

به بیان ساده چنین پلیمری در گویی به شعاع $N^{\frac{1}{2}} b$ جای می گیرد. به اصطلاح پلمیر در چنین ابعادی مچاله می شود. این سوال مقدار متوسط طول را می دهد. نکته عجیب و جالب این است که این طول متوسط ربطی به بعد فضایی که پلیمر در آن قرار گرفته ندارد. این کیفیت ناشی از ایده آل بودن پلیمر است یعنی اینکه می تواند خود را قطع کند. برای چنین پلیمری به نظر می رسد که بعد فضا تاثیری ندارد. در ادامه به پلیمرهای واقعی تر خواهیم پرداخت. ولی حالا می توانیم سوال دقیق تری بپرسیم و آن اینکه تابع توزیع طول پلیمر چیست؟ برای پاسخ به این سوال یک مدل ساده در نظر می گیریم و آن اینکه فرض می کنیم پلیمر روی یک شبکه مربعی قرار گرفته و مونومرهای آن می توانند در دو جهت افقی یا عمودی قرار بگیرند، شکل (۲). با تشابه به ولگشت در این شبکه می توانیم یک معادله مارکوفی بنویسیم. اگر تعداد همسایه های هر نقطه را z بنامیم، با توجه به ایده آل بودن پلیمر، هر مونومر می تواند z جهت دلخواه را برای خود انتخاب کند، یا در تصویر ولگشت قدم آخر می تواند در هر جهتی طی شود حتی جهتی که معکوس اخرین قدم برداشته شده باشد. در نتیجه می نویسیم:

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^{N} P_{N-1}(\mathbf{R} - \mathbf{b}_i) \tag{۵}$$

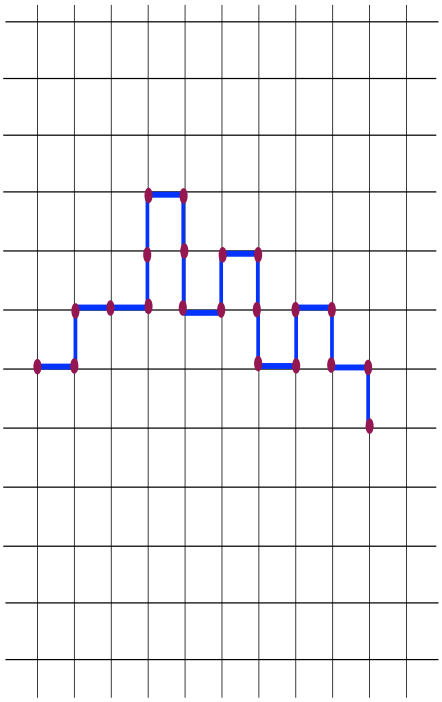
- پارامتر z را برای یک شبکه d بعدی پیدا کنید. هم چنین برای یک شبکه دو بعدی مثلثی و یک شبکه دوبعدی لانه زنبوری (شش ضلعی) پیدا کنید.

از انجا که تعداد مونومرها خیلی زیاد است می توانیم با فرض

$$|\mathbf{b}_i <<< |\mathbf{R}$$

پیش برویم و معادله مارکوفی را به صورت پیوسته بنویسیم:

$$P_{N-1}(\mathbf{R} - \mathbf{b}_i) = P_{N-1}(\mathbf{R}) - b_{i,\alpha} \frac{\partial P_{N-1}(\mathbf{R})}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2} b_{i,\alpha} b_{j,\beta} \frac{\partial^2 P_{N-1}(\mathbf{R})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta}, \tag{۶}$$



شکل ۲: ....

که در آن $b_{i,\alpha}$ مولفه α ام بردار $\mathbf{b}_i$ است. با جایگذاری این رابطه در معادله مارکوفی به یک معادله دیفرانسیل می رسیم:

$$\frac{\partial P_N}{\partial N}(\mathbf{R}) = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{N}\left(- b_{i,\alpha}\frac{\partial P_{N-1}(\mathbf{R})}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2}b_{i,\alpha}b_{j,\beta}\frac{\partial^2 P_{N-1}(\mathbf{R})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta}\right) \tag{۷}$$

حال دقت می کنیم که برای یک شبکه منظم رابطه زیر برقرار است:

$$\sum_{i=1}^{z} b_{i,\alpha} = 0. \tag{۸}$$

■ الف: برای یک شبکه مربعی در سه بعد نشان دهید که

$$\sum_{i=1}^{3} b_{i,\alpha} b_{i,\beta} = b^2 \delta_{\alpha,\beta}. \qquad (۹)$$

ب: مشابه این عبارت را برای یک شبکه مربعی در بعد دلخواه بدست آورید.

پـ مشابه این عبارت را برای یک شبکه مثلثی و برای یک شبکه لانه زنبوری (شش ضلعی) هر دو در دوبعد بدست آورید.

به این ترتیب برای پلیمری که در یک شبکه سه بعدی قرار گرفته است به معادله دیفرانسیل زیر می رسیم:

$$\frac{\partial P_N(\mathbf{R})}{\partial N} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 P_N(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_i}, \qquad (۱۰)$$

که در طرف راست به دلیل زیاد بودن تعداد مونومر ها از تقریب $P_N = P_{N-1}$ استفاده کرده ایم. حل این معادله دیفرانسیل یک تابع گاووسی است:

$$P_N(\mathbf{R}) = A e^{\beta R^2} \qquad (۱۱)$$

که در آن R اندازه بردار $\mathbf{R}$ است.

■ تمرین: پارامتر β و هم چنین ضریب بازبهنجارش $P_N(bfR)$ را بدست آورید.

تا کنون یک پلیمر کاملا ایده آل را مطالعه کردیم . یک پلیمر ایده آل بسیار شل است و هیچ گونه سفتی ای ندارد. ولی پلیمر ها هیچ وقت ایده آل نیستند. در اولین مرتبه تقریب دو مونومر هیچگاه نمی توانند دریک جا قرار بگیرند. بنابراین اگر جهت مونومر n ام را با بردار $\mathbf{r}_n$ نشان دهیم، آنگاه جهت مونومر $n+1$ ام می تواند منطبق بر هر کدام از بردارهای شبکه مثل $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \cdots \mathbf{b}_z)$ قرار بگیرد اما نمی تواند در جهت $-\mathbf{r}_n$ قرار بگیرد. این وضعیت در شکل (؟؟) نشان داده شده است. به این ترتیب اگر به عنوان مثال داشته باشیم $\mathbf{r}_n = \mathbf{b}_1$ آنگاه $\mathbf{r}_{n+1}$ می تواند هر برداری بجز $-\mathbf{b_1}$ باشد. بنابراین متوسط بردار مونومر $\mathbf{r}_{n+1}$ به این ترتیب محاسبه می شود:

$$\langle \mathbf{r}_{n+1} \rangle = \frac{1}{z-1}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \cdots \mathbf{b}_z - (-\mathbf{b}_1)) = \frac{\mathbf{b}_1}{z-1} \qquad (۱۲)$$

در نتیجه به صورت کلی می توانیم بنویسیم:

$$\langle \mathbf{r}_{n+1} \rangle_{\mathbf{r}_n} = \frac{\mathbf{r}_n}{z-1}. \tag{۱۳}$$

در نتیجه متوسط زاویه بین دو مونومر متوالی دیگر برابر با صفر نخواهد بود. این متوسط برابر است با:

$$\langle \mathbf{r}_{n+1} \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \frac{b^2}{z-1}. \tag{۱۴}$$

این رابطه به معنای یک همبستگی بین دو مونومر پشت سر هم است. اما آیا مونومرهایی که فاصله شان با هم بیشتر است نیز به یکدیگر همبسته می شوند؟ یعنی آیا $\langle \mathbf{r}_{n+2} \cdot \mathbf{r}_n \rangle$ نیز غیرصفر است؟ پاسخ این سوال نیز مثبت است. برای تعیین میزان همبستگی آنها به صورت زیر پیش می رویم. اگر $\mathbf{r}_{n+1}$ ثابت باشد، می دانیم

$$\langle \mathbf{r}_{n+2} \rangle_{\mathbf{r}_{n+1}} = \frac{\mathbf{r}_{n+1}}{z-1}. \tag{۱۵}$$

از آنجا که $\mathbf{r}_{n+1}$ ثابت نیست، باید روی آن هم متوسط بگیریم. بنابراین می نویسیم

$$\langle \mathbf{r}_{n+2} \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \langle \langle \mathbf{r}_{n+2} \rangle_{\mathbf{r}_{n+1}} \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \langle \frac{1}{z-1} \mathbf{r}_{n+1} \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \frac{b^2}{(z-1)^2}. \tag{۱۶}$$

اگر این استدلال را تکرار کنیم به نتیجه زیر خواهیم رسید:

$$\langle \mathbf{r}_m \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \frac{b^2}{(z-1)^{|m-n|}}. \tag{۱۷}$$

این رابطه برای $n = m$ نیز به نتیجه دلخواه منجر می شود و مجذور طول یک مونومر را بدست می دهد. هم چنین، این رابطه نشان می دهد که همبستگی مونومر ها با فاصله شان کم تر می شود که کاملا طبیعی است. بنابراین پلی مر را می توان در مقیاس های بزرگ راحت تر خم کرد تا در مقیاس های کوچک. این رابطه هم چنین نشان می دهد که هر چه z زیاد تر شود این همبستگی کمتر می شود. این رفتار نیز کاملا قابل درک است، زیرا مونومر ها درجه آزادی بیشتری برای تعیین جهت خود دارند و همبستگی یا پیروی آنها از مونومر همسایه شان کمتر است. و بالاخره این رابطه نشان می دهد که وقتی $z = 2$ است یعنی در یک بعد، همبستگی مونومرها با هم با فاصله کم نمی شود.

■ تمرین: دیدیم برای یک پلیمر ایده آل شعاع متوسط به صورت $R := \langle \mathbf{R}_N \cdot \mathbf{R}_N \rangle^{\frac{1}{2}} = bN^{\frac{1}{2}}$ شعاع متوسط یک پلیمر واقعی را بدست بیاورید.

می توانیم آنالیز دقیق تری نیز انجام بدهیم. بیایید احتمال شرطی زیر را فرض کنیم

$$P(\mathbf{r}_{n+1}|\mathbf{r}_n) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \mathbf{r}_{n+1} = -\mathbf{r}_n, \\ \alpha & \text{دیگر حالت ها} \end{array} \right\} \quad (۱۸)$$

مقدار α چنان باید باشد که کل احتمال شرطی بهنجار باشد بنابراین $\alpha = \frac{1}{z-1}$. بنابراین تابع احتمال شرطی این است:

$$P(\mathbf{r}_{n+1}|\mathbf{r}_n) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \mathbf{r}_{n+1} = -\mathbf{r}_n, \\ \frac{1}{z-1} & \mathbf{r}_{n+1} \neq -\mathbf{r}_n \end{array} \right\} \quad (۱۹)$$

می توانیم این احتمال شرطی را به صورت خلاصه زیر بنویسیم:

$$P(\mathbf{r}_{n+1}|\mathbf{r}_n) = \frac{1}{z-1}(1 - \delta_{\mathbf{r}_{n+1}-\mathbf{r}_n,0}). \quad (۲۰)$$

از این احتمال شرطی، و با فرض اینکه مونومر $\mathbf{r}_n$ با احتمال یکنواخت در جهات گوناگون بوده، احتمال زیر را بدست می آوریم:

$$P(\mathbf{r}_{n+1}, \mathbf{r}_n) = P(\mathbf{r}_{n+1}|\mathbf{r}_n)P(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{z}\frac{1}{z-1}(1 - \delta_{\mathbf{r}_{n+1}-\mathbf{r}_n,0}). \quad (۲۱)$$

در نتیجه محاسبه همبستگی زیر امکان پذیر می شود:

$$\langle \mathbf{r}_{n+1} \cdot \mathbf{r}_n \rangle = \sum_{\mathbf{r}_{n+1},\mathbf{r}_n} \mathbf{r}_{n+1} \cdot \mathbf{r}_n \, \frac{1}{z}\frac{1}{z-1}(1 - \delta_{\mathbf{r}_{n+1},-\mathbf{r}_n}) = 0 - \frac{1}{z(z-1)} \sum_{\mathbf{r}_n} (-b^2) = \frac{b^2}{z-1} \quad (۲۲)$$

به همین شیوه می نویسیم:

$$P(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m-1}, \cdots \mathbf{r}_n) = (\frac{1}{z-1})^{m-n} \prod k = m^n \delta(1 - \delta_{\mathbf{r}_{n+1}-\mathbf{r}_n}) P(\mathbf{r}_n) \quad (۲۳)$$

■ تمرین: نشان دهید که برای پلیمری با مشخصات بالا

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = Nb^2 \frac{z}{z-2}. \quad (۲۴)$$

۳ زنجیره های گاووسی

مدلی از پلیمر که در بخش های پیشین ساختیم شکل یک پلیمر را به یک ولگشت در روی یک شبکه مربعی متناظر می ساخت. می توان به این مدل یک ایراد گرفت و آن اینکه پلیمر الزاما اینقدر صلب نیست که جهت مونومرهایش فقط بر روی یک شبکه مربعی منطبق شود. خیلی از مونومرها

در جهت هایی زاویه دار آن هم با هر زاویه ای نسبت به مونومر قبلی قرار می گیرند. اگر از خیلی نزدیک به یک پلیمر نگاه کنیم این ایراد وارد است اما معمولا هیچ وقت این کار را نمی کنیم. برای ما آنقدر مهم نیست که بدانیم شکل و شمایل پلیمر در مقیاس مولکولی یعنی مقیاس های نانومتری چگونه است. بلکه بیشتر می خواهیم بدانیم شکل و طرح یک پلیمر را در مقیاس های خیلی بزرگ تر از این یادبگیریم. در این مقیاس های بزرگ جزییات یک مونومر را نمی بینیم بلکه ممکن است هر چند تا مونومر را به صورت یک مونومر ببینیم. در نتیجه مثل این است که با پلیمری سروکار داریم که نه تنها جهت مونومرهایش کاملا دلبخواه است بلکه طول این مونومرها نی یک مقدار تقریبی و متوسط دارد و نه یک مقدار خیلی دقیق. برای چنین پلیمری تابع توزیع مونومر $\mathbf{r}_n$ را به صورت یک تابع گووسی می نویسیم:

$$P(\mathbf{r}_n) = Ae^{\frac{-3{r_n}^2}{2b^2}} \tag{۲۵}$$

■ در تابع توزیع فوق، مقدار A را تعیین کنید. سپس متوسط طول یک مونومر را حساب کنید.

اگر مکان مولکول های n ام و $n+1$ ام را که ابتدا و انتهای مونومر n را تشکیل می دهند به ترتیب با $\mathbf{R}_n$ و $\mathbf{R}_{n+1}$ نشان دهیم، داریم:

$$\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n = \mathbf{r}_n. \tag{۲۶}$$

اگر نقطه اولیه یعنی $\mathbf{R}_1$ را ثابت کنیم، خواهیم داشت:

$$P(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots \mathbf{R}_N) = \prod_{i=1}^{N-1} P(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) = (\frac{3}{2\pi b^2})^{\frac{3}{2}(N-1)} e^{-\frac{3}{2b^2}\sum_{i=1}^{N-1}(\mathbf{R}_{i+1}-\mathbf{R}_i)^2}. \tag{۲۷}$$

برای اینکه کاملا از روش ها و مفاهیم مکانیک آماری استفاده کنیم و این تشابه را کامل کنیم می توانیم این تابع احتمال را به صورت زیر بنویسیم:

$$P(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots \mathbf{R}_N) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k_B T} U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots \mathbf{R}_N)} \tag{۲۸}$$

که در آن

$$U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots \mathbf{R}_N) = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2 \tag{۲۹}$$

اگر بخواهیم اثر افت وخیزها و جنب و جوش مونومرها (در اثر حرارت یا در اثر حضور یک محلول رقیق که پلیمر درون آن قرار گرفته است) را نیز بررسی کنیم می توانیم به این پتانسیل یک جمله انرژی جنبشی نیز اضافه کنیم و مکانیک آماری پلیمر را بررسی کنیم. در این صورت هامیلتونی پلیمر شبیه به هامیلتونی یک مجموعه از جرم و فنر خواهد شد که در آن ثابت فنر از رابطه

$$k = \frac{3k_B T}{b^2}$$

بدست می آید.

۴ پلیمرهای شاخه شاخه

خیلی از پلیمرها ساختار زنجیره ای ندارند بلکه مثل شکل (**؟؟**) ساختاری شاخه شاخه [۴] دارند. برای چنین پلی مرهایی فاصله بین اولین و اخرین مونومرها ملاک خوبی برای نشان دادن گستردگی پلیمر نیست، چون چنین پلیمرهایی اصولا نقاط ابتدای و انتهای مشخص ندارند. بنابراین بجای $|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_1|^2$ در مورد این پلیمر ها و هم چنین پلیمرهای زنجیره ای کمیت دیگری را به کار می بریم که بهتر میزان گستردگی یا اندازه پلیمر را نشان می دهد. این کمیت شعاع ژیراسیون [۵] نام دارد و به شکل زیر تعریف می شود:

$$R_g^2 := \frac{1}{2N^2} \sum_{m,n=1}^{N} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle. \qquad (۳۰)$$

در واقع شعاع ژیراسیون فاصله متوسط بین جفت های مونومرهاست. یک تعبیر دیگرش به شکل زیر است. شعاع ژیراسیون فاصله متوسط مونومرها از مرکز جرم پلی مر است.

■ تمرین: نشان دهید که شعاع ژیراسیون فاصله متوسط مونومرها از مرکز جرم پلی مر است.

۵ چگالی مونومرها و شعاع ژیراسیون

تا کنون فقط در باره اندازه پلیمر و فاصله سر و ته آن صحبت کردیم. حال می خواهیم اطلاعات بیشتری در باره شکل و شمایل آن بدست بیاوریم. مثلا می خواهیم ببینیم یک پلی مر چقدر فشرده است؟ البته طبیعی است که برای یک تعداد معین مونومر هرچقدر که فاصله سر و ته پلیمر زیاد تر باشد به معنای این است که پلی مر فشردگی کمتری دارد ولی بازهم می توانیم با تعریف درست توابع مناسب توصیف دقیق تری از شکل و شمایل یک پلیمر پیدا کنیم. به این منظور روی مونومر n ام می ایستیم و از خود می پرسیم که چگالی مونومرها در اطراف این نقطه چگونه است؟ این تابع را با $r_n(\mathbf{r})$ نشان می دهیم. چگونه می توان این تابع را حساب کرد؟ نخست به تعریف این تابع دقت می کنیم . تابع احتمال $P(\mathbf{R}_1, \cdots \mathbf{R}_N)$ را در نظر بگیرید که احتمال وجود مونومر ها را در نقاط مختلف فضا بدست می دهد. در این صورت

$$g_{n,m}(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}) \rangle \qquad (۳۱)$$

احتمال این را بدست می دهد که بردار نسبی مونومرهای n ام و m ام برابر با $\mathbf{r}$ باشد. اگر برای یک مونومر n روی تمام مونومرهای دیگر جمع بزنیم احتمال این را خواهد داد که در موقعیت $\mathbf{r}$ از مونومر n ام، مونومر دیگری وجود داشته باشد. به عبارت دیگر چگالی تعداد مونومرها را در

[۴] Branched Polymers
[۵] Radius of Gyration

اطراف مونومر n ام بدست می آوریم. بنابراین برای این مونومر داریم

$$g_n(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{N} \langle \delta(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}) \rangle. \qquad (۳۲)$$

این تابع چگالی مونومرها در اطراف مونومر n ام را نشان می دهد. برای آنکه احساسی از تراکم مونومرها حول یکدیگر داشته باشیم بهتر است این تابع را نه برای یک مونومر خاص بلکه به طور متوسط برای همه مونومرها حساب کنیم. به این دلیل است که تابع زیر را تعریف می کنیم:

$$g(\mathbf{r}) := \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} g_n(\mathbf{r}). \qquad (۳۳)$$

البته اگر پلیمر عدم تقارن نداشته باشد آنتظار داریم که این تابع تنها تابعی از اندازه $\mathbf{r}$ باشد به این معنا که تابع چگالی در اطراف یک مونومر همسانگرد باشد.

زیاد بودن $g(\mathbf{r})$ به معنای این است که بقیه مونومرها سعی دارند گرد یک مونومر مونومر جمع شوند که به معنای مچاله شدن پلیمر است. اگر به عنوان مثال $g(\mathbf{r})$ به صورت $e^{-\frac{r}{\xi}}$ کم شود به این معناست که ترام مونومرها در اطراف یک مونومر محدوده ای به شعاع تقریبی ξ را در بر می گیرد. پس طبیعی است که $g(\mathbf{r})$ یک نوع رابطه ای با شعاع ژیراسیون داشته باشد.

■ محاسبه تابع $g(\mathbf{r})$ برای یک پولیمر ایده آل.

تبدیل فوریه تابع $g(\mathbf{r})$ را محاسبه می کنیم:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\mathbf{q}) &= \int d^3\mathbf{r} g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_{m,n=1}^{N} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left[N^2 + \sum_{m,n=1}^{N} i\mathbf{q} \cdot \langle \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m \rangle - \frac{1}{2} q_\alpha q_\beta \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)_\alpha (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)_\beta \rangle \right] + \cdots. \qquad (۳۴) \end{aligned}$$

برای یک پلیمر همسانگر داریم:

$$\langle \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n \rangle = 0 \qquad \langle (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)_\alpha (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)_\beta \rangle = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \langle ((\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n))^2 \rangle + \cdots. \qquad (۳۵)$$

در نتیجه پس از کمی محاسبه می رسیم به

$$\tilde{g}(\mathbf{q}) = N(1 - q^2 R_g) + \cdots = g(0)(1 - \frac{1}{3} q^2 R_g) + \cdots \qquad (۳۶)$$

به این ترتیب تابع $\tilde{g}(\mathbf{q})$ برای مقادیر کوچک $\mathbf{q}$ شعاع ژیراسیون را بدست خواهد داد.

■ تمرین: محاسبات مثال قبلی را تکمیل کنید.