



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

خواص آماری یک پلیمر محبوس در یک کره صلب

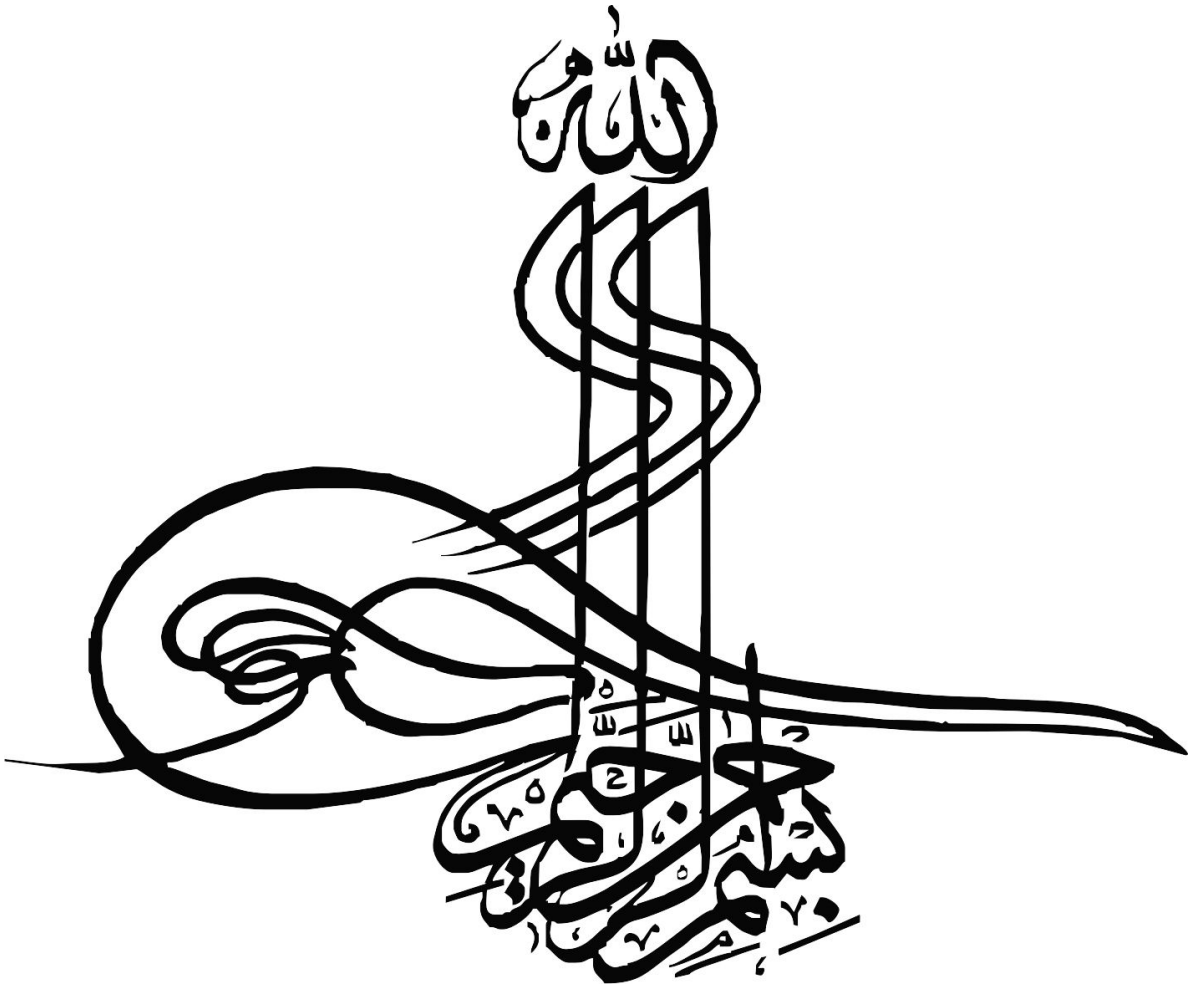
نگارش:

لیلا قصاب ورجوی

استاد راهنما:

دکتر علی نجفی

دی ۱۳۹۱



چکیده

فیزیک پلیمرها با ارایه‌ی مدل‌های پدیده شناختی سعی در یافتن مدل‌هایی دارد که خواص آماری پلیمرها را خوب توصیف کند. بیشتر مولکول‌های زیستی مثل مولکول DNA و رشته‌های اکتین، میکرولوله‌ها و انواع دیگر پروتئین‌ها علاوه بر این که ساختار پلیمری دارند دارای بار الکتریکی نیز هستند. یکی از مسایل بسیار مهم و جالب توجه، پلیمرهایی هستند که در یک فضای هندسی محدود مقید شده‌اند، مثل DNA که درون هسته سلول مقید است.

در این پایان نامه خواص آماری یک پلیمر انعطاف‌پذیر محبوس در یک کره‌ی صلب را بررسی کردیم و نشان دادیم که اگر شعاع کره در مقایسه با اندازه پلیمر خیلی بزرگ باشد، پلیمر مثل یک ذره با ۳ درجه آزادی عمل می‌کند و معادله حالت آن معادله حالت گاز ایده‌آل با یک ذره است یعنی در واقع کل ذرات پلیمر مانند یک ذره عمل می‌کنند و در حالتی که اندازه پلیمر خیلی بزرگتر از شعاع کره باشد فشار وارد شده به دیواره‌ی کره با یک ضریبی کمتر از فشار یک گاز ایده‌آل با N ذره است. دیگر کمیت آماری مهم که بررسی کردیم مجذور میانگین فاصله‌ی بین دو انتهای پلیمر محبوس بود.

در قسمت بعدی پلیمرهای نیمه‌انعطاف‌پذیر را مورد توجه قرار دادیم و به مطالعه یک پلی‌الکترولیت میله مانند مقید شده در کنار یک دیوار صاف پرداختیم و نتیجه گرفتیم که اگر طول فشردگی پلیمر خیلی کوچک‌تر از طول پلیمر باشد هیچ نیرویی از سوی پلیمر به دیواره وارد نمی‌شود و اگر طول فشردگی قابل مقایسه با طول پلیمر باشد در اینصورت نیروی آنتروپی وارد شده به دیوار به مقدار ثابت میل می‌کند. سپس نیروی آنتروپی پلیمر میله مانند مقید شده در کنار یک صفحه با انحنای خیلی زیاد یعنی مقید شده در داخل یک کره را به دست آوردیم و نتیجه گرفتیم که در این حالت، حد نیروی آنتروپی به خاطر وجود انحنای بزرگتر از حد نیروی آنتروپی پلیمر کنار صفحه صاف است. در ادامه به مطالعه پلیمر میله مانند مقید شده در کنار یک صفحه با انحنای خیلی کم پرداخته و نیروی آنتروپی آن را محاسبه کردیم، دیده شد که در حد انحنای خیلی کم نتایج به دست آمده قابل مقایسه با نتایج حاصل از پلیمر مقید شده در کنار یک دیوار صاف است و اثر ناهمواری سطح افزایش نیروی بیشینه وارد بر صفحه است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر، کشسانی، آنتروپی، اثرهای محصورشدگی

فهرست مطالب

یک	فهرست مطالب
سه	فهرست شکل‌ها
شش	پیشگفتار
۱	۱ خواص آماری پلیمر
۱	۱.۱ پلیمر
۴	۲.۱ برهم‌کنش‌ها در پلیمر
۵	۳.۱ پلیمرهای ایده‌آل
۶	۴.۱ مدل‌هایی برای توصیف پلیمرهای ایده‌آل
۶	۱.۴.۱ مدل اتصال آزاد
۸	۲.۴.۱ مدل پرواز تصادفی یا چرخش آزاد
۹	۳.۴.۱ مدل زنجیرگاوسی یا جرم و فنر
۱۰	۵.۱ پلیمرهای واقعی
۱۱	۱.۵.۱ اثر حجم اشغال‌شده
۱۲	۲.۵.۱ وابستگی دمایی ν
۱۶	۳.۵.۱ مدل گشت تصادفی خودپرهیز
۱۷	۶.۱ پیکربندی زنجیره تحت اعمال میدان خارجی
۱۸	۷.۱ پلیمر محبوس در یک کره
۲۶	۲ پلیمرهای نیمه انعطاف‌پذیر
۲۶	۱.۲ طول پایداری
۲۸	۲.۲ مدل زنجیره کرم مانند
۳۰	۳.۲ تابع همبستگی بردار مماسی
۳۲	۴.۲ متوسط مجذور فاصله بین دو انتها
۳۲	۵.۲ پلیمر تحت تاثیر نیروی خارجی
۳۲	۱.۵.۲ متوسط کشیدگی برای زنجیر کرم مانند

۳۷	متوسط کشیدگی در مدل چرخش آزاد	۲.۵.۲
۳۹	۳ پلی الکترولیت‌ها	
۳۹	پلی الکترولیت چیست؟	۱.۳
۴۱	زنجیره باردار در محلولی با رقت بی نهایت	۲.۳
۴۱	طول بی پروم	۳.۳
۴۲	طول پوشش دبای	۴.۳
۴۳	برهم کنش‌های الکتروستاتیکی پوشش یافته	۵.۳
۴۴	طول پایداری الکتروستاتیکی	۶.۳
۴۸	۴ پلیمرها و پلی الکترولیت‌های مقید	
۴۹	پلی الکترولیت مقید شده در کنار یک دیوار صاف	۱.۴
۴۹	معرفی روش	۱.۱.۴
۵۱	هامیلتونی سیستم	۲.۱.۴
۵۲	محاسبه تابع مولد و تابع توزیع	۳.۱.۴
۵۴	محاسبه نیروی آنتروپی	۴.۱.۴
۵۷	پلیمر مقید شده در کنار دیواری با انحنای خیلی زیاد	۲.۴
۶۴	پلیمر مقید شده در کنار دیواری با انحنای کم	۳.۴
۶۹	۵ بحث و نتیجه‌گیری	
۷۲	آ کمانش	
۷۵	مراجع	
۸۰	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی	
۸۲	واژه‌نامه انگلیسی به فارسی	

فهرست شکل‌ها

- ۱.۱ شکل (الف) نشان‌دهنده پلیمر خطی و شکل (ب) نشان‌دهنده پلیمر شاخه‌ای است. ۲
- ۲.۱ طرحی از یک سلول عصی. اسکلت سلولی آن شامل میکروتوبول‌ها (شکل b)، رشته‌های بینابینی (شکل c) و رشته‌های اکتین (شکل e) است. شکل (a) نشان‌دهنده ناحیه آکسون است که در آن رشته‌های بینابینی، به شکل شبکه‌ای، میکروتوبول‌ها را احاطه کرده‌اند. در انتهای ناحیه آکسون، ناحیه مخروطی شکل رشد است که در شکل با d نشان داده شده است. در این ناحیه رشته‌های اکتین به صورت شبکه‌ای وجود دارند [۳]. ۴
- ۳.۱ انواع برهم‌کنش‌هایی که در یک محلول پلیمری وجود دارند. ۵
- ۴.۱ پیکربندی پلیمر. (الف) پیکربندی پلیمر ایده‌آل و (ب) پیکربندی واقعی است. ۶
- ۵.۱ طرحی از مدل زنجیره‌ی اتصال آزاد است. ۷
- ۶.۱ (الف) طرحی از مدل زنجیره با چرخش آزاد است. (ب) میانگین \mathbf{r}_n در راستای \mathbf{r}_{n-1} ، که $\mathbf{r}_{n-1} \cos \theta$ را می‌دهد. ۸
- ۷.۱ طرحی از یک زنجیر گاوسی است. ۱۰
- ۸.۱ برهم‌کنش حجم اشغال شده. دو مونومر m و n ، چون دارای حجم متناهی می‌باشند در فضا نمی‌توانند بیش از اندازه‌ی معین به هم نزدیک شوند. ۱۱
- ۹.۱ (الف) پتانسیل دافعه، (ب) پتانسیل جاذبه و (پ) برآیند پتانسیل دافعه و جاذبه را نشان می‌دهد. ۱۳
- ۱۰.۱ طرحی از پلیمری با مونومرهای کروی و استوانه‌ای. ۱۴
- ۱۱.۱ پروفایل تغییرات فشار. ۲۱

- ۱۲.۱ یک پلیمر محصور در کره. (الف) $\sqrt{Nb} \ll a$ و (ب) $\sqrt{Nb} \gg a$. در حالت (الف) پلیمر مثل یک ذره با ۳ درجه آزادی عمل می‌کند و فشار $k_B T/V$ به دیواره‌ی کره وارد می‌کند. در حالت (ب) فشار نسبت به حالت $Nk_B T/V$ به اندازه فاکتور $(b^3/V)^{2/3}$ کمتر شده است. ۲۲
- ۱۳.۱ نمودار میانگین مربع فاصله بین دو انتها. ۲۵
- ۱.۲ طبقه‌بندی زنجیره‌های پلیمری بر اساس انعطاف‌پذیری. ۲۷
- ۲.۲ شکل چند نوع پلیمر را نشان می‌دهد و مقایسه‌ای از قطر و طول پایداری‌شان دارد. عکس‌ها به ترتیب از مراجع [۱، ۱۶، ۱۷، ۱۸] گرفته شده است. ۲۸
- ۳.۲ طرحی از زنجیر کرم مانند به طول L ، که با طول کمان s پارامتری شده است. ۲۹
- ۴.۲ پلیمری که یک انتهای آن قفل شده است و به انتهای دیگر آن نیروی ثابت f وارد می‌شود. ۳۳
- ۱.۳ یک محلول پلی‌الکترولیت که شامل یون‌های محلول در محیط است و بارهای الکتریکی روی پلیمر به فاصله‌ی A از هم قرار دارند. ۴۰
- ۱.۴ پلیمر مقید شده در کنار یک دیوار صاف. فاصله انتهای قفل شده پلیمر تا دیوار ξ است. ۴۹
- ۲.۴ نیروی بدون بعد $\tilde{f}_{||}(\tilde{\eta})$ برای یک پلی‌الکترولیت نوعی (یک فیلامنت اکتین به طول $0.75 \mu m$ با ۱ الکترون در هر $2.5 A^\circ$ ، طول بیروم $0.7 nm$ و طول پایداری $18 \mu m$ [۳۹] و $\kappa^{-1} = 1 nm$) برحسب $\tilde{\eta} = \ell_p(L - \xi)/L^2$ است. ۵۵
- ۳.۴ نمودار $\tilde{f}_{||}(\tilde{\mu})$ به ازای ℓ_p/L های مختلف برای پلی‌الکترولیت نوعی (یک فیلامنت اکتین به طول $0.75 \mu m$ با ۱ الکترون در هر $2.5 A^\circ$ ، طول بیروم $0.7 nm$ و طول پایداری $18 \mu m$ و $\kappa^{-1} = 1 nm$) است. ۵۶
- ۴.۴ نمایش همزمان نیروی بدون بعد برای یک پلیمر خنثی و یک پلی‌الکترولیت به طول $0.75 \mu m$ با ۱ الکترون در هر $2.5 A^\circ$ ، طول بیروم $0.7 nm$ و طول پایداری $18 \mu m$ و $\kappa^{-1} = 1 nm$ ۵۶
- ۵.۴ پلیمری که یک انتهای آن در مرکز کره‌ای به شعاع ξ قفل شده و انتهای دیگر آن آزاد است. ۵۸
- ۶.۴ نیروی آنتروپی یک پلیمر مقید شده در داخل کره‌ای به شعاع ξ برای حالتی که $\ell_p/L = 0.9$ است. ۶۳
- ۷.۴ نیروی آنتروپی به ازای چند ℓ_p/L مختلف برای یک پلیمر مقید شده در کنار صفحه‌ای با انحنا زیاد. ۶۳

- ۸.۴ پلیمری مقید شده در کنار صفحه‌ای با انحنای کم (مقید شده در کره‌ای به شعاع R که انتهای قفل شده‌ی آن در فاصله‌ی $\xi - R$ از مرکز کره قرار دارد و $R \gg \xi$ و $R \gg L$ است). ۶۴
- ۹.۴ نیروی آنتروپی پلیمری با $l_p/L = 0.8$ مقید شده در کنار صفحه به ازای انحنای کم مختلف. . . ۶۸
- ۱۰.۴ تغییرات ماکزیمم نیروی آنتروپی پلیمری با $l_p/L = 0.8$ مقید شده برحسب L/R ۶۸
- ۱.۵ (الف) پلی‌الکترولیت مقید شده در کنار یک دیوار صاف، (ب) پلیمر مقید شده در کنار یک صفحه با انحنای خیلی زیاد و (پ) پلیمر مقید شده در کنار یک صفحه با انحنای خیلی کم را نشان می‌دهد. ۶۹
- ۲.۵ نیروی آنتروپی یک پلی‌الکترولیت و یک پلیمر خنثی برای حالتی که $l_p/L = 0.5, \kappa^{-1} = 1nm$ ، با ۱ الکترون در هر 2.5 \AA و طول بیروم $0.7 nm$ ۷۰
- ۳.۵ نیروی آنتروپی یک پلیمر مقید شده در داخل کره‌ای به شعاع ξ برای حالتی که $l_p/L = 0.9$ است. ۷۰
- ۴.۵ نیروی آنتروپی پلیمر مقید شده در کنار صفحه‌ای با انحنای کم ($L/R = 0.1$) با $l_p/L = 0.8$. ۷۱
- ۱.آ هندسه میله خمیده. شکل (الف) تعریف طول کمان و زاویه مماسی. (ب) چگونگی ارتباط میان زاویه مماسی و طول کمان، برای زاویه و طول کمان‌های کوچک داریم: $1/\rho = \Delta\theta/\Delta s$ ۷۲
- ۲.آ کمانش میله‌ی کشسان با اعمال نیروی طولی. ۷۳

پیشگفتار

مساله پلیمر در قرن اخیر مورد توجه فیزیکدانان و شیمیدانان بوده است. شیمیدانان با استفاده از مدل‌های اتمی و مولکولی و بررسی خواص پیوندهای بین مونومرها سعی در فهم خواص پلیمرها دارند. با توسعه مدل‌های مولکولی و ساختاری پلیمرها، راه برای ابداع و کشف پلیمرهای جدید با خواص از پیش تعیین شده برای استفاده‌های صنعتی خاص باز می‌شود. مهم‌تر از این، یک زیست‌شناس مولکولی در باره خواص بیوپلیمرها، که از روی ساختار و نحوه فعالیت سیستم‌های بیولوژیکی تعیین می‌شود، تحقیق می‌کند. موضوعات مرتبط با پلیمرها که بیشتر مورد علاقه فیزیکدانان هاست غالباً در محدوده‌ی بیوفیزیک می‌گنجد. پلیمرها نقش عمده‌ای را در سیستم‌های زیستی دارند، بیشتر مولکول‌های زیستی مثل مولکول *DNA* و رشته‌های اکتین، میکرولوله‌ها و انواع دیگر پروتئین‌ها ساختار پلیمری دارند [۱]. فیزیک آماری ماکرومولکول‌ها بیشتر مورد علاقه دانش‌پژوهان در شاخه‌های فیزیک حالت جامد، فیزیک ماده چگال، ترکیب‌های شیمیایی با وزن مولکولی بالا و تکنولوژی پلیمرها است.

اولین مشاهده‌ی مواد پلیمری به اواسط قرن نوزدهم برمی‌گردد. در آن زمان شیمیدانان با طور اتفاقی موادی ساختند که جرم مولی بسیار بالایی داشتند. آنها گمان می‌کردند که دچار خطای اندازه‌گیری شده‌اند، به طوری که به نتایج مشاهدات خود اعتنایی نکردند. تا این‌که در سال ۱۹۲۲ استاودینگر^۱ ساختار یک مولکول پلیمر را مشاهده کرد، و فیزیک آماری ماکرومولکول‌ها به عنوان شاخه‌ای از علم در سال ۱۹۳۰ ایجاد شد. گام بعدی توسط کوهن^۲، گاث^۳ و مارک^۴ برداشته شد. آنها به بررسی پلیمرهای تحت کشش پرداختند و دریافتند که آنتروپی یک پلیمر تحت کشش کاهش می‌یابد چرا که تعداد پیکربندی‌هایی که یک پلیمر تحت کشش می‌تواند به خود بگیرد، کمتر از تعداد حالت‌های طبیعی آن است [۲].

بسیاری از ایده‌های مهم و اصلی مکانیک آماری پلیمرها توسط شیمی - فیزیکدان برجسته آمریکایی، فلوری^۵ داده شده است. در اوایل سال ۱۹۵۰ بسیاری از مساله‌های فیزیک آماری پلیمرها توسط گروهی از فیزیکدانان

^۱H. Staudinger

^۲W. Kuhn

^۳E. Guth

^۴G. Mark

^۵P. J. Flory

شوروی به سرپرستی ولکنشتاین^۱ حل شد. پس از کشف ساختار مارپیچی *DNA* در سال ۱۹۵۳ توسط کریک و واتسون مطالعه ساختار ماکرومولکولها به خصوص ماکرومولکولهای بیولوژیکی روند رو به رشدی به خود گرفت. و بعد آن نظریه پلیمرها توجه برخی از فیزیکدانان پیشرو مثل لیفشیتز^۲ در شوروی، ادواردز^۳ در بریتانیا و دژن در فرانسه را به خود جلب نمود و روشهای فیزیک نظری مدرن شروع به نفوذ در علم پلیمر نمود. و می توان گفت که بیشتر مفاهیم و فرمولهای پایه‌ای در سی سال نخست شکل گرفت [۲].

خواص فیزیکی ماکرومولکولها را از دو جنبه بررسی می‌کنند: الکترونیکی و ساختارشناسی. خواص الکترونیکی مثل هدایت الکتریکی و خواص اپتیکی و ... که در این پایان‌نامه به آن نمی‌پردازیم، ولی با استفاده از ساختارشناسی رفتارهای بنیادی پلیمرهای بیولوژیکی را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

در فصل اول انواع برهم‌کنش‌های موجود در یک محلول پلیمری را بیان می‌کنیم و با استفاده از آن پلیمرهای ایده‌آل و واقعی را توضیح داده و به تفاوت بین آنها اشاره می‌کنیم. در ادامه پس از معرفی مدل‌هایی برای توصیف خواص آماری پلیمرهای ایده‌آل و واقعی به مساله‌ی پلیمر انعطاف‌پذیر محصور شده در داخل یک کره می‌پردازیم و برخی از خواص آماری آن از جمله فشار و متوسط مجذور میانگین فاصله‌ی بین دو انتها را محاسبه می‌کنیم.

در فصل دوم ابتدا طول پایداری را توضیح می‌دهیم و با استفاده از آن به معرفی مدل زنجیر کرم مانند می‌پردازیم؛ و تابع همبستگی و میانگین مجذور فاصله بین دو انتها را برای مدل زنجیر کرم مانند به دست می‌آوریم. در ادامه هم به پلیمر نیمه‌انعطاف‌پذیر تحت کشش پرداخته و برخی از خواص آماری آن را مطالعه می‌کنیم.

در فصل سوم پلی‌الکترولیت‌ها را معرفی می‌کنیم و به الکتروستاتیک سیستم‌های باردار در محیط‌های آبی، با غلظت‌های کم و زیاد نمک می‌پردازیم. به خاطر وجود برهم‌کنش‌های بلند برد کولنی میان ذرات باردار در پلی‌الکترولیت‌ها، به برخی مقیاس‌های طولی که از برهم‌کنش‌های مختلف ناشی می‌شود نیز اشاره می‌کنیم و زمینه را برای مطالعات فصل بعدی آماده می‌کنیم.

در فصل چهارم به تحلیل نیروهای آنتروپی پلیمرهای نیمه‌انعطاف‌پذیر می‌پردازیم و نیروی آنتروپی یک پلی‌الکترولیت مقید شده در کنار یک دیوار صاف صلب را محاسبه می‌کنیم و نتایج به دست آمده را با نتایج

^۱M. V. Volkenstein

^۲I. M. Lifshitz

^۳S. F. Edwards

موجود برای پلیمر خنثی مقایسه می‌کنیم. در ادامه به مساله‌ی پلیمر میله مانند مقید شده در کنار یک صفحه با انحنای زیاد یعنی در داخل کره می‌پردازیم و نیروی آنتروپی آن را به دست می‌آوریم. در نهایت نیروی آنتروپی را برای پلیمر مقید شده در کنار صفحه‌ای با انحنای خیلی کم محاسبه می‌کنیم.

در فصل پنجم نتایج حاصل از محاسبه نیروی آنتروپی را برای حالت‌های مختلف به شکل فشرده بیان می‌کنیم.

فصل ۱

خواص آماری پلیمر

درشت‌مولکول یا ماکرومولکول^۱ از لغت یونانی *makros* به معنای درشت گرفته شده است و در دانش شیمی به مولکول‌هایی گفته می‌شود که از نظر تعداد اتم‌های تشکیل دهنده، جرم مولکولی (و جرم مولکولی نسبی) و وزن مولکولی بالایی داشته باشند. به عبارت دیگر به مولکولهایی با وزن مولکولی بیشتر از چند هزار دالتون گفته می‌شود گروهی از این ماکرومولکول‌ها پلیمر^۲ نامیده می‌شوند. در این فصل می‌خواهیم با کمک مکانیک آماری برخی از خواص فیزیک پلیمرها را بررسی کنیم.

۱.۱ پلیمر

یک پلیمر از واحدهای تکرار شونده به نام مونومر^۳ تشکیل شده است. N ، تعداد واحدهای تکرار شونده در یک پلیمر است و به آن درجه پلیمریزاسیون^۴ می‌گویند. تعداد مونومرهای یک پلیمر، معمولاً عددی بزرگتر از ۱۰۰ است. در پلیمرهای طبیعی 10^9 مونومر در یک پلیمر نیز مشاهده شده است. بنابراین حتی برای مطالعه خواص یک زنجیر پلیمری مجزا، باید به بررسی یک مجموعه تقریباً بزرگ از مونومرها پرداخت که این کار با بهره‌گیری از مکانیک آماری ممکن می‌شود. مواد پلیمری علاوه بر این که بسیار سنگین هستند، انعطاف‌پذیری بالایی دارند. با وجود این پیچیدگی‌های ظاهری نظریه‌های بسیار موفقی برای توصیف خواص فیزیکی پلیمرها

^۱macromolecule

^۲polymer

^۳monomer

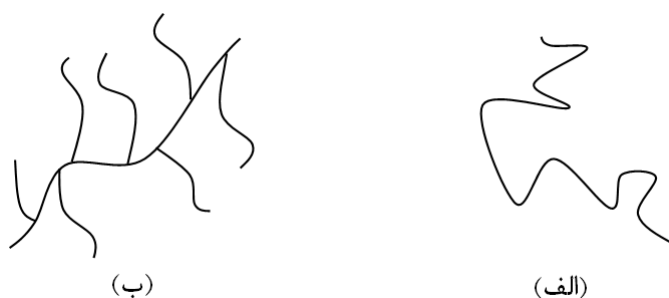
^۴degree of polymerization

وجود دارد، از جمله‌ی این نظریه‌ها می‌توان به نظریه‌ی گروه‌های باز بهنجارش^۱ و ایده‌های مقیاس بندی^۲ اشاره کرد.

چنین مولکول‌های بزرگی بطور طبیعی در ترکیبات زیستی و یا بصورت مصنوعی مانند پلاستیک و... در طبیعت یافت می‌شوند. بیشتر مواد اساسی مانند پروتئین، چوب، کتان، مو، پشم و لاستیک خام (کائوچو) و بسیاری از مواد مصنوعی مانند پلاستیک‌ها، الیاف مصنوعی (نایلون، ریون و...)، چسب‌ها، شیشه و چینی مواد پلیمری هستند.

اگر پلیمر از یک نوع مونومر تشکیل شده باشد به آن هموپلیمر^۳ و اگر از دو نوع مونومر و یا چند نوع مونومر تشکیل شده باشد به آن کوپلیمر^۴ گفته می‌شود. برای مثال PHS ^۵ یک پلی‌استر ترکیبی و تجزیه‌پذیر است که در روی کربن درون سلول بسیاری از انواع باکتری‌ها انباشته می‌شود و یک هموپلیمر است. پلی‌اتیلن $CH_2 - (CH_2)_N - CH_2$ یک هموپلیمر متشکل از مولکول‌های اتیلن $(CH_2 = CH_2)$ و DNA یک مولکول بلند ساخته شده از 10^7 مولکول و هموپلیمر است.

پلیمرها از لحاظ ساختاری به دو دسته خطی و شاخه‌ای تقسیم می‌شوند. به پلیمری که مونومرهایش در



شکل ۱.۱: شکل (الف) نشان‌دهنده پلیمر خطی و شکل (ب) نشان‌دهنده پلیمر شاخه‌ای است.

یک راستای ممتد قرار گیرد پلیمر خطی و پلیمری را که در اطراف زنجیره‌ی اصلی‌اش، دارای زنجیره‌های کوتاه‌تر از زنجیره‌ی اصلی باشد، پلیمر شاخه‌ای می‌گویند. پلیمر شاخه‌ای خود به چهار دسته، پلیمر شانه‌ای، نردبانی، نیمه نردبانی و ستاره‌ای تقسیم می‌شود.

پلیمرها نقش عمده‌ای را در سیستم‌های زیستی دارند و مطالعات تجربی و نظری ماکرومولکول‌های بیولوژیکی در سال‌های اخیر بویژه در حوزه مکانیک آماری زنجیره‌های پلیمری به شدت قوت گرفته است.

^۱renormalization group theory

^۲scaling

^۳Homopolymer

^۴Copolymer

^۵Poly hydroxy alkanoate

دئوکسی‌ریبونوکلیئیک اسید یا همان *DNA* از جمله پلیمرهای بیولوژیکی است که در داخل هسته پکیده می‌شود و متشکل از نوعی اسید نوکلئیک است که دارای دستورات عمل‌های ژنتیکی است. این دستورات عمل‌های ژنتیکی برای کارکرد و توسعه بیولوژیکی موجودات زنده و ویروس‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. نقش اصلی مولکول *DNA* ذخیره سازی طولانی مدت اطلاعات ژنتیکی است. دستورات عمل‌های ژنتیکی موجود در مولکول *DNA* در نهایت برای مواردی چون ساخت پروتئین و مولکول‌های *RNA* در سلول مورد استفاده قرار می‌گیرد.

هم چنین اسکلت سلولی^۱ شبکه‌ای پیچیده از رشته‌های پروتئینی است که در سرتاسر سیتوپلاسم گسترده شده است. این شبکه پروتئینی در نگهداری حجم بزرگ سیتوپلاسم، در سلول‌های یوکاریوتیک^۲ کمک می‌کند. اسکلت سلولی ساختاری فوق‌العاده پویاست و با تغییر شکل و تقسیم سلولی و پاسخ به محیط به‌طور دائم تجدید سازمان می‌کند. بدون اسکلت سلولی، زخم‌ها هرگز ترمیم نمی‌شدند و ماهیچه‌ها بی‌مصرف بودند. محتویات داخل سلول نیز تحرک دائمی دارند و اسکلت سلولی فراهم کننده ابزار مورد نیاز جنبش‌های داخل سلولی، از قبیل حمل و نقل اندامک‌ها از نقطه‌ای به نقطه دیگر، تفکیک کروموزوم‌ها به درون سلول‌های دختر به هنگام میوز و جدا شدن سلول‌های جانوری به هنگام تقسیم سلولی است.

اسکلت سلولی سلول‌های یوکاریوتیکی شامل سه دسته رشته‌های پروتئینی هستند که ساختار پلیمری دارند و عبارتند از: میکروتوبول‌ها^۳، رشته‌های اکتین^۴ و رشته‌های بینابینی^۵ [۱].

● رشته‌های اکتین: این رشته‌ها ساختاری رشته‌مانند دارند و متشکل از پروتئین‌های جی-اکتین (به‌عنوان مونومرهای سازنده) هستند. این پلیمرهای مارپیچ، قطری در حدود ۶ تا ۸ نانومتر دارند و برای بسیاری از انواع حرکت، حضور آنها ضروری است. مثلاً یک سلول جانوری نمی‌تواند بدون رشته‌های اکتین روی یک سطح بخزد، ذره بزرگی را از طریق عمل فاگوسیتوز^۶ بلعد و یا به دو سلول تقسیم شود. علاوه بر این، این رشته‌ها نقش اساسی در تعیین شکل سلول دارند. این رشته‌ها می‌توانند با تکیه بر ارتباطشان با پروتئین‌های مختلف، ساختارهای محکم و نسبتاً پایداری از قبیل پرزهای ریز موجود بر روی روده‌ی کوچک را تشکیل دهند.

● رشته‌های بینابینی: این رشته‌ها ساختار ریسمان‌مانند دارند و متشکل از چندین پروتئین درهم پیچیده

^۱cytoskeleton

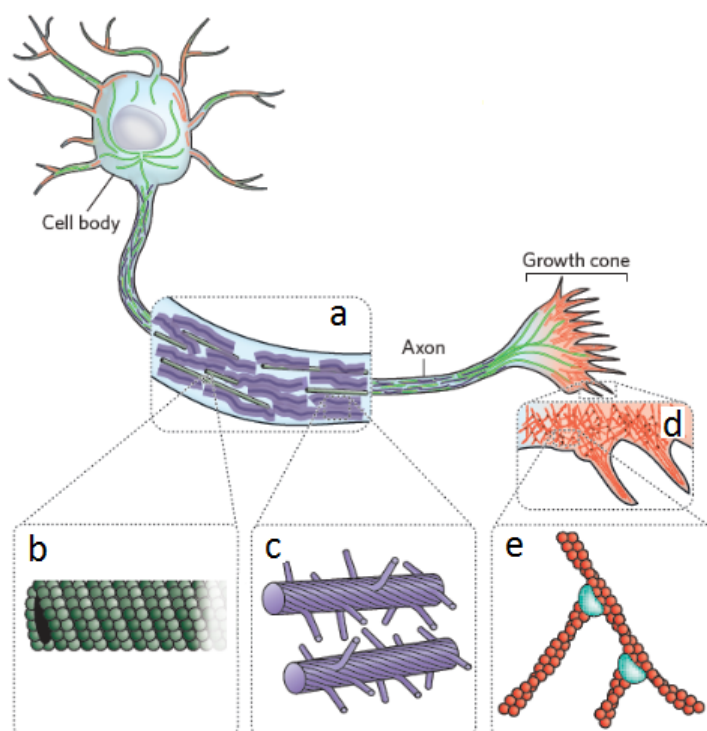
^۲eukaryotic

^۳microtubules

^۴actin filaments

^۵intermediate filaments

^۶phagocytosis



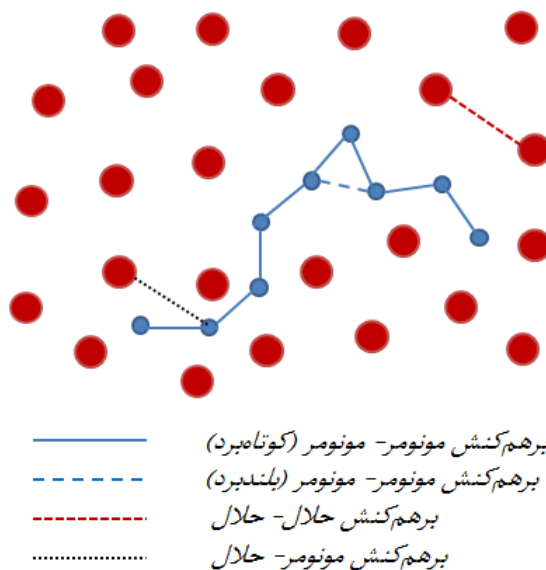
شکل ۲.۱: طرحی از یک سلول عصبی. اسکلت سلولی آن شامل میکروتوبول‌ها (شکل *b*)، رشته‌های بینابینی (شکل *c*) و رشته‌های اکتین (شکل *e*) است. شکل *a*) نشان‌دهنده ناحیه آکسون است که در آن رشته‌های بینابینی، به شکل شبکه‌ای، میکروتوبول‌ها را احاطه کرده‌اند. در انتهای ناحیه آکسون، ناحیه مخروطی شکل رشد است که در شکل *d* با نشان داده شده است. در این ناحیه رشته‌های اکتین به صورت شبکه‌ای وجود دارند [۳].

هستند قطر آنها در حدود ۱۰ نانومتر است. یکی از وظایف این رشته‌ها نگه داشتن هسته در جایگاهی ویژه، در سلول است. این رشته‌ها قدرت کششی زیادی دارند و فراهم کننده‌ی قدرت مکانیکی برای سلول‌ها هستند.

- میکروتوبول‌ها: توبولین زیر واحد تشکیل دهنده‌ی میکروتوبول‌هاست. میکروتوبول‌ها ساختار لوله‌مانندی، با قطر داخلی ۱۸ نانومتر و قطر خارجی ۲۵ نانومتر، دارند. این رشته‌ها هنگام تقسیم سلولی باعث حرکت کروموزوم‌ها می‌شوند و ساختمان داخلی تاژک‌ها و مژک‌ها را بوجود می‌آورند. به علاوه به عنوان جاده‌ای برای حرکت موتورهای پروتئینی، به انتقال مواد در درون سلول‌ها کمک می‌کنند.

۲.۱ برهم‌کنش‌ها در پلیمر

در یک محلول پلیمری که متشکل از زنجیر پلیمری و حلال است، سه نوع برهم‌کنش وجود دارد: برهم‌کنش مونومر-مونومر، برهم‌کنش مونومر-حلال و برهم‌کنش حلال-حلال. برهم‌کنش مونومر-مونومر خود دو نوع است که عبارت است از: برهم‌کنش کوتاه‌برد و برهم‌کنش بلندبرد. برهم‌کنش کوتاه‌برد، پیوند کوالانسی بین مونومرهای متوالی در طول زنجیره و قدرت آن از مرتبه $\epsilon_H 100$ است و که در آن ϵ_H انرژی



شکل ۳.۱: انواع برهم‌کنش‌هایی که در یک محلول پلیمری وجود دارند.

پیوند هیدروژنی است و برابر است با: $1 \text{ kcal/mol} \sim \epsilon_H$. اگر a فاصله بین دو مونومر، تقریباً 0.4 nm باشد نیرو در حدود $100 \text{ PN} \sim 100 \epsilon_H/a$ خواهد بود.

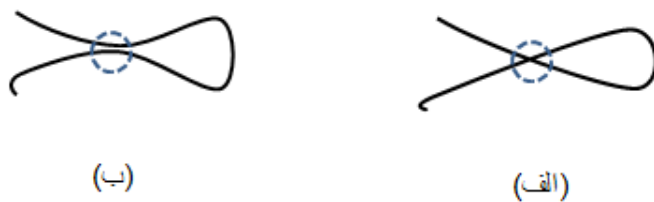
برهم‌کنش بلندبرد، برهم‌کنش بین دو مونومر است که در فاصله زیادی از هم قرار دارند و 10 مرتبه ضعیف‌تر از برهم‌کنش کوالانسی است. برهم‌کنش بلند برد شبیه پتانسیل لِنارد-جونز^۱ بین دو مولکول، متشکل از پتانسیل جاذبه و دافعه است. برهم‌کنش بلندبرد منجر به اثر حجم اشغال شده^۲ می‌شود که در بخش ۵.۱ به آن خواهیم پرداخت. برهم‌کنش حلال-مونومر نقش مهمی در تعیین ساختار زنجیر پلیمری، در محلول دارد و محلول‌ها را براساس آن دسته‌بندی می‌کنند [۴]. هم‌چنین، پلیمرها را بر اساس نوع برهم‌کنش‌های حاکم بر آن‌ها، به دو دسته‌ی، پلیمرهای ایده‌آل و واقعی طبقه‌بندی می‌کنند.

۳.۱ پلیمرهای ایده‌آل

در پلیمرهای ایده‌آل فرض می‌کنیم که برهم‌کنش مونومرها با هم فقط به برهم‌کنش بین همسایه‌ها محدود شود. به عبارت دیگر فرض می‌کنیم برهم‌کنش‌ها از نوع کوتاه‌برد هستند و می‌توان خواص آماری آن را با گشت تصادفی توصیف کرد. در این حالت دو مونومر می‌توانند نقطه تلاقی با هم داشته باشند در حالی که برای پلیمرهای واقعی این اتفاق نمی‌افتد. در واقعیت زنجیره ایده‌آل وجود خارجی ندارد اما از مدل زنجیره‌ی

^۱Lennard-Jones potential

^۲excluded volume effect



شکل ۴.۱: پیکربندی پلیمر. (الف) پیکربندی پلیمر ایده‌آل و (ب) پیکربندی پلیمر واقعی است.

ایده‌آل به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود، چرا که این مدل این اجازه را می‌دهد که مسائل متنوعی از محلول‌های پلیمری با روش‌های ریاضی حل شود. هم چنین می‌شود اثر حجم کنار گذاشته شده را به عنوان یک اختلال کوچک در زنجیره‌ی ایده‌آل مورد بررسی قرار داد. از آن مهم‌تر این که، زنجیره‌ی واقعی در برخی محلول‌ها، مانند زنجیره‌ی ایده‌آل رفتار می‌کند. برخی از این محلول‌ها عبارتند از شیشه‌ها، مذاب‌ها و محلول‌های غلیظ [۵]. هم چنین برای یک محلول رقیق در یک حلال مخصوص، به نام حلال تتا^۱ می‌توان از مدل زنجیره‌ی ایده‌آل به جای زنجیره‌ی واقعی استفاده کرد.

۴.۱ مدل‌هایی برای توصیف پلیمرهای ایده‌آل

پلیمرها به خاطر انعطاف‌پذیری که دارند، می‌توانند شکل‌های بی‌شماری را با چرخش پیوندهای شیمیایی به خود بگیرند، که برای توصیف آنها باید از مکانیک آماری استفاده کنیم. در ادامه‌ی این بخش به بررسی مدل‌هایی برای توصیف پلیمرهای ایده‌آل می‌پردازیم [۶].

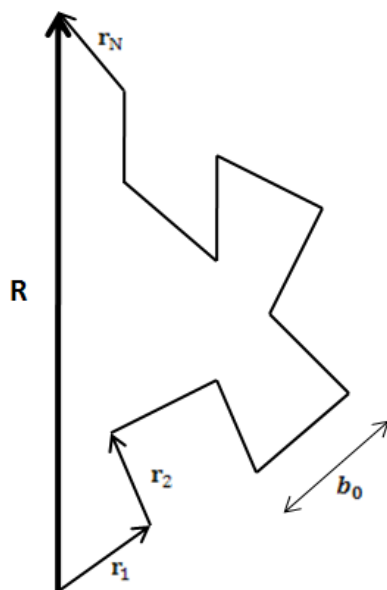
۱.۴.۱ مدل اتصال آزاد

در مدل اتصال آزاد^۲ زنجیره متشکل از N پیوند، هر کدام به طول b_0 است به طوری که جهت‌گیری هر پیوند مستقل از جهت‌گیری پیوند دیگر است. پیکربندی زنجیره‌ی آزاد با مجموعه‌ای از $(N + 1)$ بردار مکان $\mathbf{R}_n \equiv (\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N)$ یا با مجموعه‌ای از بردارهای پیوند $\mathbf{r}_n \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ توصیف می‌شود به طوری که

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (1.1)$$

^۱Theta solvents

^۲The freely jointed model



شکل ۵.۱: طرحی از مدل زنجیره‌ی اتصال آزاد است.

از آنجا که بردارهای پیوند \mathbf{r}_n مستقل از یک دیگر هستند، تابع توزیع برای پیکربندی پلیمر به صورت زیر می‌باشد:

$$\Psi(\mathbf{r}_n) = \prod_{n=1}^N \psi(\mathbf{r}_n), \quad (2.1)$$

که در آن $\psi(\mathbf{r})$ توزیع تصادفی برداری با طول ثابت b_0 است یعنی

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi b_0^3} \delta(|\mathbf{r}| - b_0), \quad (3.1)$$

و از شرط بهنجار زیر به دست می‌آید

$$\int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = 1. \quad (4.1)$$

بردار انتها به انتهای زنجیره برابر است با

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N, \dots, \mathbf{R}_0 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n. \quad (5.1)$$

از آنجا که $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0$ است (چون هیچ جهت ارجحی وجود ندارد)، $\langle \mathbf{R} \rangle$ نیز صفر خواهد شد، اما برای $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ داریم:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n,m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n>m} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = N b_0^2, \quad (6.1)$$

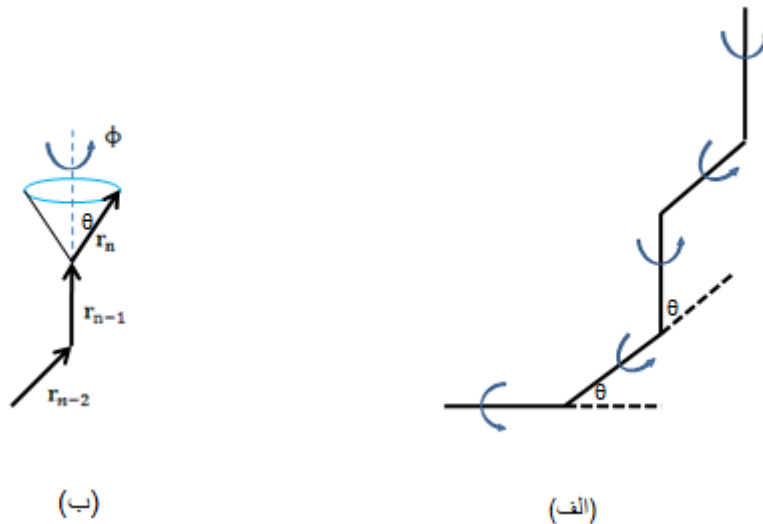
جمله $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ در رابطه فوق صفر است چون به ازای $n \neq m$ ، $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \langle \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0$ ، برای طول مشخصه پلیمر که به شکل زیر تعریف می‌شود، به دست می‌آوریم:

$$\mathbf{R} \equiv \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N}b_0. \quad (7.1)$$

در اصل مدل زنجیره اتصال آزاد بیشتر برای پلیمرهای صنعتی که انعطاف‌پذیری آن‌ها وابسته به پیوندهای کربن-کربن است کاربرد دارد.

۲.۴.۱ مدل پرواز تصادفی یا چرخش آزاد

در مدل پرواز تصادفی^۱ یا چرخش آزاد^۲ n امین اتصال زنجیره با $n-1$ امین اتصال، زاویه ثابت θ را می‌سازد و بردار n ام حول بردار $n-1$ آزادانه می‌چرخد (مطابق شکل ۶.۱ زاویه سمتی ϕ متغیر است). در این حالت



شکل ۶.۱: (الف) طرحی از مدل زنجیره با چرخش آزاد است. (ب) میانگین \mathbf{r}_n در راستای \mathbf{r}_{n-1} ، که $\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n-1} = \cos\theta$ را می‌دهد.

به ازای $n \neq m$ دیگر $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ برابر صفر نیست و مقدار آن با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\langle \mathbf{r}_n \rangle_{r_m, r_{m+1}, \dots, r_{n-1} \text{ fixed}} = \cos\theta_{n-1} \quad n > m. \quad (8.1)$$

با ثابت در نظر گرفتن مکان بردارهای $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}, \dots, \mathbf{r}_{n-1}$ و با ضرب طرفین رابطه‌ی قبل در \mathbf{r}_m و متوسط‌گیری به دست می‌آید

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \cos\theta \langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \mathbf{r}_m \rangle. \quad (9.1)$$

^۱The random flight model

^۲The freely rotating model

جواب این معادله بازگشتی با شرط $\langle \mathbf{r}_m^2 \rangle = b_0^2$ به صورت زیر است

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = b_0^2 (\cos\theta)^{|n-m|}, \quad (10.1)$$

که به صورت نمایی با $|n-m|$ کاهش می‌یابد. به ازای مقادیر بزرگ N ، $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ از رابطه‌ی

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-n+1}^{N-n} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle \\ &\simeq \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n+k} \rangle \end{aligned} \quad (11.1)$$

به دست می‌آید.

با استفاده از رابطه (۱۰.۱) می‌توان نوشت:

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n+k} \rangle = b_0^2 \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta \right) = b_0^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}. \quad (12.1)$$

در نتیجه

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N b_0^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}, \quad (13.1)$$

به دست می‌آید و مشاهده می‌کنیم که $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ و به ازای $\theta = \pi/2$ ، مانند مدل قبلی، $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N b_0^2$ است.

۳.۴.۱ مدل زنجیر گاوسی یا جرم و فنر

اگر خصوصیت کلی پلیمرها مد نظر باشد، می‌توان از یک مدل ساده‌تر، مثل مدل زنجیره‌ی گاوسی^۱ استفاده کرد. در این مدل فرض می‌شود که بردار پیوند \mathbf{r} توزیع گاوسی دارد و طول موثر پیوند b است یعنی

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2b^2} \right) \quad \langle \mathbf{r}^2 \rangle = b^2. \quad (14.1)$$

از رابطه فوق، $\Psi(\mathbf{r}_n)$ به شکل زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_n) &= \prod_{n=1}^N \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r_n^2}{2b^2} \right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3N/2} \exp\left[-\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2b^2} \right]. \end{aligned} \quad (15.1)$$

^۱Gaussian chain