■ محاسبه تعداد گشت‌های خودپرهیزی که به مبدأ برمی‌گردند

$\epsilon^{-\alpha}$ $\quad R_N(a) = ?$

انرژی درونی سیستم نیز منفی را انتظار داریم. چون گذار درجه دوم نزدیک نقطه بحرانی بصورت واگرا است پس انرژی باید رفتاری به فرم زیر داشته باشد:

$$E(\epsilon) = E(0) - A\,\epsilon^{1-\alpha}$$

از طرف دیگر:

$$E = -K \sum_{\langle ij \rangle} \langle S_i S_j \rangle = -\underbrace{\frac{N}{2}}_{\text{تعداد سایت‌ها}} z K \langle S_i S_{i+1} \rangle$$

z → coordination Number

$\langle S_i S_{i+1} \rangle$ → Nearest Neighbour Correlation

$$\frac{E}{\mathcal{N}} = -\frac{1}{2} z K \sum_N e^{-N\epsilon} R_N(a) (\bar{z})^{-N} \sim E(0) - A\,\epsilon^{1-\alpha}$$

برای اینکه رفتار نشان داده شود برای سازگار بودن انتگرال‌ها لازم است که:

$$\boxed{R_N(a) \sim (\bar{z})^N N^{-2+\alpha}}$$

□ جزئیات محاسبه انتگرال

$$\sum_N e^{-N\epsilon} N^{-2+\alpha} \sim \int dN\, e^{-N\epsilon} N^{-2+\alpha} \sim \underbrace{\int dN\, N^{-2+\alpha}}_{\epsilon \text{ سهم } 0} + \int dN (-1 + e^{-N\epsilon}) N^{-2+\alpha}$$

$$\text{سهم } (\epsilon \neq 0) \quad \int_0^{\infty} dN (-1 + e^{-N\epsilon}) N^{-2+\alpha} \sim \epsilon^{1-\alpha} \underbrace{\int dx (-1 + e^{-x}) x^{-2+\alpha}}_{\text{finite}} \simeq \epsilon^{1-\alpha}$$

$N \to 0$, $N \to \infty$ همگراست

Subject:
Date

□ نماهای بحرانی

در بحث سیستم‌های ضعف ضمن تعدادی نمای بحرانی تعریف می‌شود که سه مورد مهم آن‌ها یعنی α, γ, ν در مبحث قبلی استفاده شده است. α نمای بحرانی گرمای ویژه $C \sim \epsilon^{-\alpha}$ ، γ نمای بحرانی مربوط به تابع پاسخ $\chi \sim \epsilon^{-\gamma}$ و ν نمای بحرانی مربوط به طول هم‌بستگی $\xi \sim \epsilon^{-\nu}$ است. از این نماها ۲ تا مستقل‌اند که اتی در رابطه صادق است: $\boxed{\nu d = 2-\alpha}$

نماهای بحرانی سیستم بحرانی تراوش به صورت یونیورسال زیر است:

$$\alpha = \begin{cases} 1 & d=1 \\ \frac{1}{2} & d=2 \\ 1/5 & d=3 \\ 0 & d=4 \end{cases} \qquad \gamma = \begin{cases} 1 & d=1 \\ 4/3 & d=2 \\ 7/6 & d=3 \\ 1 & d=4 \end{cases} \qquad \nu = \begin{cases} 1 & d=1 \\ 3/4 & d=2 \\ 3/5 & d=3 \\ \frac{1}{2} & d=4 \end{cases}$$

□ تابع توزیع برای طول خوشه‌ها:

$$P_N(r) = \frac{R_N(r)}{R_N(tot)} = \frac{1}{R_F^{\,d}} f(r/R_F)$$

تابع بدون بعد $f(x)$ رفتار تابع توزیع را مشخص می‌کند.

در فواصل کوچک $f(x) \sim x^g$ داریم:

$$P_N(r=a) \sim \frac{1}{N^{\nu d}} \left(\frac{a}{aN^{\nu}}\right)^g \sim \frac{R_N(a)}{R_N(tot)} \sim \frac{N^{\alpha-2}}{N^{\gamma-1}}$$

$$\rightarrow \boxed{g = \frac{\gamma-1}{\nu}} = \begin{cases} 0 & d=1 \\ 4/9 & d=2 \\ 5/18 \simeq 1/3 & d=3 \\ 0 & d=4 \end{cases}$$

توجه کنید که در $d=4$ توزیع طول خوشه‌ها با توزیع طول ایده‌آل که تابع توزیع آن گاوسی است یکی می‌شود.

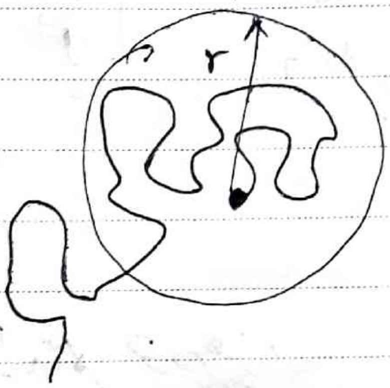
□ تابع توزیع جفت را برای پلیمر خود می‌یابیم :

$$g(r) = \frac{V}{N}\langle c(0)\, c(r)\rangle$$

طبق تعریف فوق برای محاسبه تابع توزیع جفت یک نقطه دلخواه از زنجیره را گرفته و چگالی مونومرها در فاصله r از آن را محاسبه کرده و روی نقطه اولیه متوسط‌گیری می‌کنیم :

$$g(r) = \frac{V}{N} \times \frac{N}{V}\,\langle c(r)\rangle_0$$

$r \ll R_F$



$$\langle c(r)\rangle \cong \frac{n}{\frac{4}{3}\pi r^3} \simeq \frac{r^{1/\nu}}{r^3} \quad \leftarrow d=3$$

$\nu = \frac{3}{5}$

$$\rightarrow \boxed{g(r) \sim \frac{1}{r^{4/3}}} \qquad r \ll R_F \ (d=3)$$

$$\rightarrow \tilde{g}(q) \sim \frac{1}{q^{5/3}} \qquad q \gg \frac{1}{R_F} \ (d=3)$$

□ رهیافت فلوری برای محاسبه ν

یک پلیمر خودپرهیز است و فرض کنید در نظر بگیرید که حجم R فضا را اشغال کرده است. سایز تعادلی $R=R_F$ با دو نوع اثر درون پلیمر تعیین می‌شود. اثرهای آنتروپی که اجازه نمی‌دهند اندازه پلیمر از حدی بزرگتر شود و اثرهای خودپرهیزی که نوعی فشار رو به بیرون در پلیمر هستند. اثر خودپرهیزی از انرژی دافعه بین مونومرها می‌آید. پس انرژی آزاد پلیمر را می‌توان به صورت $F=E-TS$ نوشت. (انرژی آزاد کل)

برای محاسبه آنتروپی از توزیع پلیمر ایده‌آل استفاده می‌کنیم:

ثابت فنر

$$-TS \sim -T\ln\left[P_N(R)\right] \sim -T\ln e^{-\frac{R^2}{Na^2}} \sim T\frac{R^2}{Na^2} \sim \frac{1}{2}\tilde{k}R^2$$

انرژی متوسط دافعه درون پلیمر بر واحد حجم با چگالی مونومرها متناسب است، $T v_0 C^2$ که T انرژی گرمایی و v_0 حجم میکروسکوپیک یا حجم اشغال است:

$$v_0 \sim (1-2\chi)a^d \begin{cases} >0 & \text{انرژی دافعه (good solvent)} \\ <0 & \text{انرژی جاذب} \end{cases}$$

پس انرژی دافعه مونومر-مونومر کل برابر می‌گردد با: $T v_0 C^2 \times R^d$

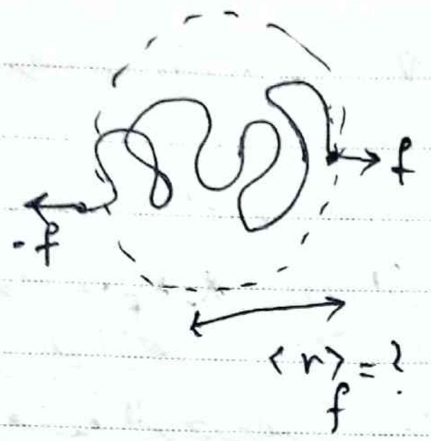
$$\rightarrow \frac{F}{T} = \frac{R^2}{Na^2} + v_0 C^2 R^d \quad ; \quad C \simeq \frac{N}{R^d}$$

$$\left.\frac{\partial F}{\partial R}\right|_{R=R_F} = 0 \rightarrow \boxed{R_F \simeq N^{\frac{3}{d+2}}}$$

$$\boxed{\nu = \frac{3}{d+2}}$$

در $d=4$ اثرهای خودپرهیزی ناچیز شده و نتیجه $\nu=\frac{1}{2}$ پلیمر ایده‌آل می‌رسیم

Subject :
Date



□ پلیمر تحت اثر نیروی خارجی :

می‌خواهیم کشیدگی متوسط پلیمر را بدست آوریم.

الف : زنجیره‌ی ایده‌آل

طول‌های مشخصه R_0 , $\frac{k_BT}{f}$ =

$$\langle r\rangle_f = R_0\, g\left(\frac{R_0}{k_BT/f}\right)$$

$$g(x)\sim x^p \qquad x\ll 1$$

چون انتظار داریم کشیدگی بر حسب f خطی باشد در f های کوچک ؛ پس $p=1$

$$\rightarrow \langle r\rangle_f \sim \frac{R_0^2}{T}\times f \sim N\frac{f}{T}a^2$$

رابطه‌ی بالا تعبیر ساده‌تری هم دارد. دقت کنید برای پلیمر ایده‌آل $R_0\sim aN^{\frac{1}{2}}$ و پلیمر آزاد دارای ثابت فنر $k\sim \frac{T}{R_0^2}$ یا $k\sim\frac{T}{Na^2}$ تقریب زده بودیم. پس تحت اثر نیروی خارجی f کشیدگی را به صورت ساده‌تری هم می‌توان نوشت : $f\sim k\langle r\rangle_f$

ب : زنجیره‌ی واقعی

طول‌های مشخصه R_F ; $\frac{T}{f}=\xi_p$

$$\langle r\rangle_f \sim R_F\,\varphi\left(\frac{R_F}{T/f}\right)$$

مانند قبل در حد نیروهای کم :

چون در حد $f\ll\frac{T}{R_F}$ انتظار داریم کشیدگی با f خطی باشد پس : $(x\ll1)$ $\varphi(x)\sim x$

$$\rightarrow \langle r\rangle_f \sim \frac{R_F^2}{T}f \sim N$$

$\nu(d=3)=5/3$

Subject :
Date

در حد کشیدگی های خیلی زیاد $\left(x = \frac{fR_F}{T} >> 1\right)$ اتفاق می افتد. انتظار داریم در حد نیروهای خیلی بزرگ پلیمر به صورت ایده آل رفتار کند و برهمکنش های سوکشی بی اهمیت شوند

پس انتظار می رود $\langle r\rangle$ برحسب N خطی شود (مثل حالت ایده آل):

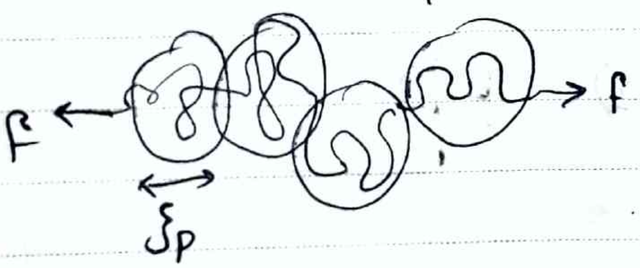
$$\langle r\rangle_f \sim R_F\,\varphi\!\left(\frac{fR_F}{T}\right) \sim R_F\left(\frac{fR_F}{T}\right)^q \sim N^{5/3(1+q)}\left(\frac{f}{T}\right)^q$$

$$\frac{3}{5}(1+q) = 1 \rightarrow q = 2/3$$

(رابطه غیرخطی برحسب f) $\rightarrow \langle r\rangle_f \sim Na\left(\frac{fa}{T}\right)^{2/3} \; : \left(\frac{fR_F}{T} >> 1\right) \; (d=3)$

راه دوم:

در حد نیروهای بزرگ میتوان پلیمر کشیده شده را به حباب هایی با اندازه $\xi_p \sim T/f$ تفکیک کرد که درون هر حباب نیروی خارجی اثر خاصی ندارد و یک پلیمر واقعی داریم.
اگر تعداد حباب ها را با N_B نشان دهیم انتظار داریم:



تعداد مونومرهای درون حباب g_p

$$\langle r\rangle \sim N_B\,\xi_p$$

درون هر حباب $\rightarrow \xi_p \sim a\, g_p^{3/5}$

$\rightarrow N_B = \frac{N}{g_p}$

$\Big\} \rightarrow \langle r\rangle \sim Na\left(\frac{fa}{T}\right)^{2/3}$ $\left(f >> T/R_F\right)$

تعبیر فیزیکی ξ_p : طول مشخصه ای است که در آن نیروی خارجی، افت و خیزهای گرمایی رقابت می کند.

برای $r >> \xi_p \leftarrow fr >> kT$: پس در طول های خیلی بزرگ $r >> \xi_p$ نیروی خارجی بر گرمایی چیرگی دارد

~~برای $r << \xi_p$ اثر افت و خیز گرمایی غالب است~~

□ شکل تابع توزیع در کشیدگی‌های خیلی زیاد:

قبلاً در مورد تابع توزیع در کشیدگی‌های خیلی کم گفته شد: $P_N(r) \underset{r\to 0}{\sim} \left(\frac{r}{R_F}\right)^g$

و دیدیم که $g = \frac{\gamma - 1}{\nu}$. در حد کشیدگی‌های خیلی زیاد، اما فرض می‌کنیم تابع توزیع را به صورت $P_N(r) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{-\left(\frac{r}{R_F}\right)^{\delta}}$ در نظر بگیریم. حال می‌خواهیم δ از راه دیگر استخراج کنیم.

در بخش‌های قبلی کشیدگی پلیمر در نیروهای خارجی بزرگ را به دست آوردیم: $\langle r\rangle \sim f^{2/3}$

انرژی آزاد پلیمر کشیده به صورت زیر است:

$$F = E - Ts = (-fr) - T\ln\left[\exp\left(-\frac{r}{R_F}\right)^{\delta}\right]$$

$$\sim -fr + T\left(\frac{r}{R_F}\right)^{\delta}$$

در حالت تعادل $r = \langle r\rangle$ است پس

$$\left.\frac{\delta F}{\delta r}\right|_{r=\langle r\rangle} = 0 \rightarrow f \sim \frac{T}{R_F}\left(\frac{\langle r\rangle}{R_F}\right)^{\delta-1} \sim \langle r\rangle^{3/2}$$

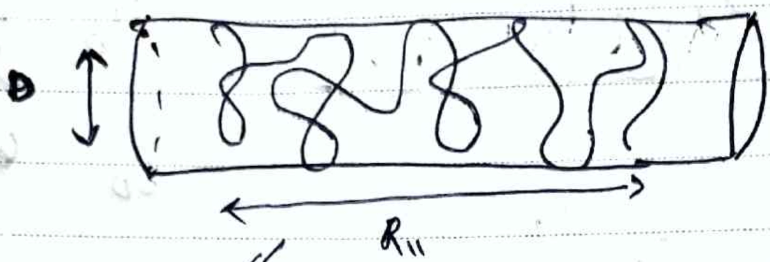
$$\rightarrow \delta = \frac{5}{2} \quad (d=3)$$ یا $$\boxed{\delta = \frac{1}{1-\nu}}$$

Subject :

Date

□ پلیمر درون استوانه

پلیمری را در نظر بگیرید که درون استوانه‌ای با دیواره‌های دافع به دام افتاده است. می‌خواهیم اندازه‌ی فضایی که پلیمر اشغال کرده ($R_{\parallel}$) را به دست آوریم و همچنین انرژی محبوس سازی را.



<u>الف</u>: پلیمر ایده‌آل: چون دیواره‌ها روی مولفه‌های گشت تصادفی در راستای طولی استوانه اثری ندارند پس انتظار داریم $R_{\parallel}\sim R_0 \sim N^{\frac{1}{2}}$. انرژی لازم برای محبوس شدن پلیمر از فضای نامتناهی به حالت فضای محدود استوانه را می‌توانیم به صورت زیر برآورد کنیم. $F\sim -T\Delta S$.

و ΔS آنتروپی بدون بعد این فرآیند است. پس از انتظار داریم $\Delta S\sim -\left(\frac{R_0}{D}\right)^{g}$ و بنابه فزونور بودن آنتروپی باید ΔS برحسب N خطی باشد: $\leftarrow g=2$

$$F\sim T\, R_0^2/D^2 \sim TN\left(\frac{a}{D}\right)^2 \qquad \leftarrow (R_0\gg D) \text{ و } D\gg a$$

ب: حالت $R_F\gg D$ را در مورد پلیمر <u>واقعی</u> در نظر بگیرید:
$a \ll D$

$$R_{\parallel}=R_F\, f\left(\frac{R_F}{D}\right) \qquad \underset{x\to\infty}{f(x)}\sim x^m$$

$$\to R_{\parallel}\sim R_F^{m+1}/D \sim N^{\nu(1+m)} \sim N \to \boxed{m=5/3-1=2/3}$$

توجه: در حد استوانه خیلی کشیده برای گشت تصادفی خود پرهیز باید $R_{\parallel}\sim N$ باشد

$$R_{\parallel}\sim Na\left(\frac{a}{D}\right)^{2/3}$$

ج) انرژی محبوس سازی: اینجا هم توجه کنید که بنابه فزونور بودن باید انرژی محبوس‌سازی با N متناسب باشد:

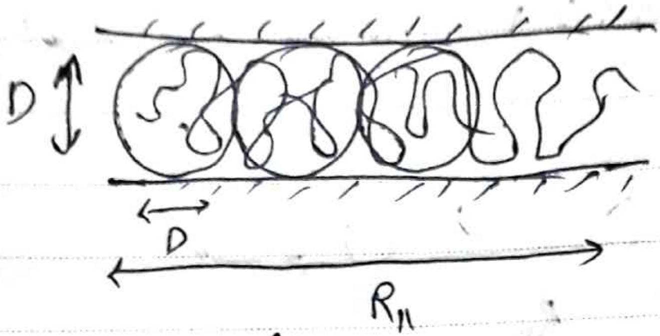
$$F\sim T\,\varphi\left(\frac{R_F}{D}\right)\sim T\left(\frac{R_F}{D}\right)^n \sim N^1 \to n=5/3$$

$$\to F\sim TN\left(\frac{a}{D}\right)^{5/3}$$

توجه کنید که انرژی محبوس سازی پلیمر واقعی بزرگ‌تر از حالت ایده‌آل است

Subject:
Date

□ پلیمر محبوس درون استوانه: تصویر حباب ها



تعداد حباب ها $N_B = \frac{N}{g_D}$

$g_D =$ تعداد مونومرهای هر حباب

پلیمر محبوس را می‌توان به مجموعه‌ای از حباب های پشت سرهم تقسیم کرد. درون هر حباب به سایز D، اثرهای محبوس سازی دیده نمی‌شود. تعداد حباب ها N_B و تعداد مونومرهای درون هر حباب g_D نشان می‌دهیم.

درون حباب پلیمر آزاد است $\rightarrow D \sim a\, g_D^{3/5} \leftarrow (d=3)$

$$R_\parallel \sim N_B \times D = \frac{N}{g_D} D \sim Na\left(\frac{a}{D}\right)^{2/3}$$