

Makromolekulák

1. A σ -vázás polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI

Telefon:392-2222/1845, Fax:392-2219,

Email: pekker@szfki.hu

SZFKI tanfolyam: www.szfki.hu/moodle/course/

a tanfolyam kódja: Makro2011

ELTE, 2011

TARTALOM

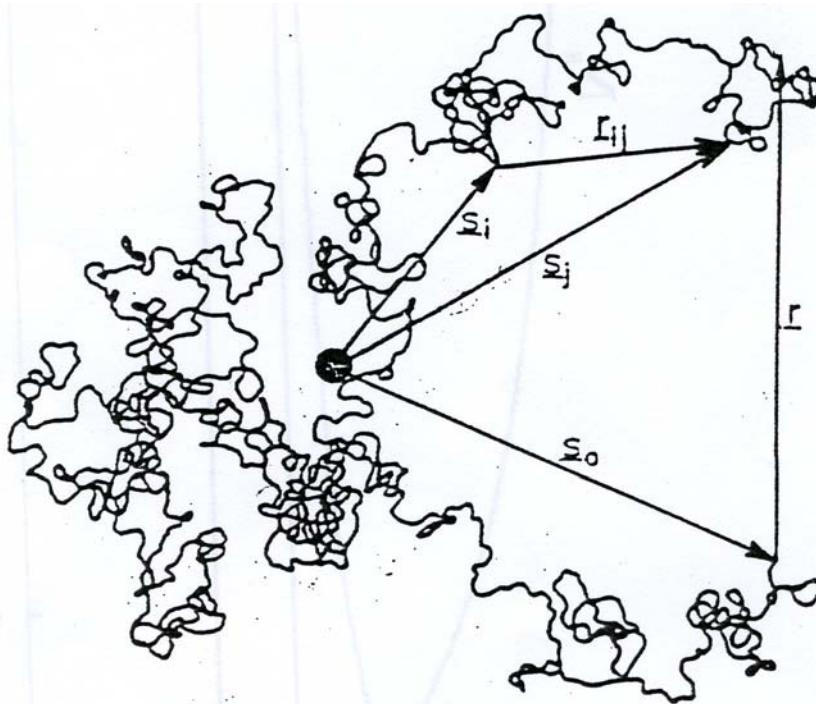
IV. Rész

6. AZ IDEÁLIS POLIMER GOMBOLYAG

- 6.1. Polimer gombolyag mezoszkópikus szerkezetének jellemzése
- 6.2. Ideális makromolekula közelítés, szegmensmodell:
 - 6.2.1. Egyszerű, vagy primitív szegmensmodell
 - 6.2.2. Vegyértékszögek hatása
 - 6.2.3. Torziós szögek hatása
 - 6.2.4. Rövidtávú kölcsönhatások együttes hatása
 - 6.2.5. A Θ állapot jellemzése
- 6.3. Ekvivalens szegmensmodell
- 6.4. Láncvégvektor valószínűségi sűrűségfüggvénye
- 6.5. A gumirugalmasság termodinamikai alapjai
- 6.6. Ideális polimer gombolyag szabadenergiája

IV. Rész

6. AZ IDEÁLIS POLIMER GOMBOLYAG



Az $N = 10^3$ egységből álló polietilén molekula statisztikus gombolyagának számítógép segítségével meghatározott alakja egy adott pillanatban. A ● a gombolyag tömegközéppontját jelöli

6.1. Polimer gombolyag mezoszkópikus szerkezetének jellemzése

folytonosan változó alakú gombolyag
a fizikai tulajdonságok az átlagos mérettől, alaktól függenek

$N+1$ tömegpontból felépült lánc (1 – 2 - ... - N - N+1)

s_i sugárvektor: a tömegközéppontból az i tömegpontba mutat

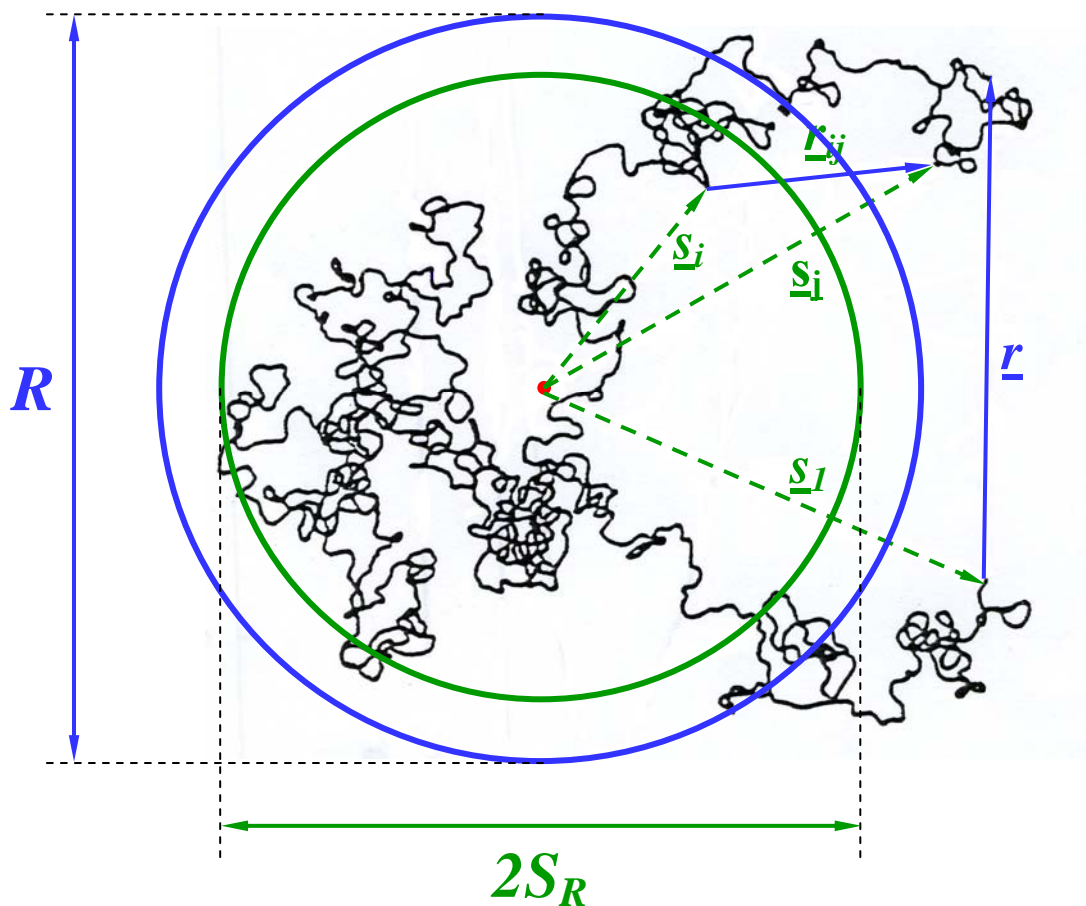
s : egy molekula átlagos sugara:
$$s^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} s_i^2$$

közepes összecsavarodottság, tehetetlenségi sugár:
$$S_R = \langle s^2 \rangle^{1/2}$$

\underline{r}_i láncvektor az $i-1$ tömegpontból az i -be mutat
 \underline{r} láncvégvektor a lánc kezdőpontjából a végpontjába mutat

átlagos láncvégtávolság $R = \langle \underline{r}^2 \rangle^{1/2}$

R és S_R a gombolyag méretét jellemzi
 további jellemző: $p(\underline{r})$ a láncvégvektor eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye



6.2. Ideális makromolekula közelítés, szegmensmodell:

N_s : szegmensek száma (N_s+1 tömegpont)

a_s : szegmenshossz

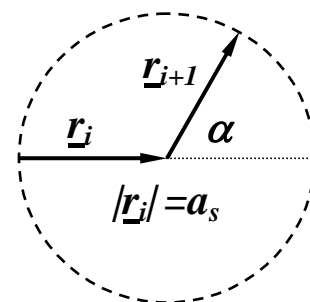
szegmensek térfogata 0

geometriai kényszer:

a kezdő- és végpontok egymáshoz rögzítettek

ideálisan flexibilis:

szabadon forog az előző végpontja körül



R meghatározása:

a láncvégvektor az elemi láncvektorok összege

$$\underline{r} = \sum_{i=1}^{N_s} \underline{r}_i \quad \langle \underline{r} \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \underline{r}^2 &= \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} \underline{r}_i \underline{r}_j = \sum_{i=1}^{N_s} \underline{r}_i^2 + 2 \sum_{i<j} \underline{r}_i \underline{r}_j = \\ &= a_s^2 N_s + 2a_s^2 \sum_{i<j} \cos \alpha_{ij} \quad \langle \cos \alpha_{ij} \rangle = 0 \end{aligned}$$

a 2. tag eltűnik: véletlen vektorok skalár szorzatainak összege

$$R = a_s N_s^{1/2}$$

hasonló eredmény a lánc fragmenseire: $R(i, j) = \langle \underline{r}_{ij} \rangle = a_s |j - i|^{1/2}$

alaki hasonlóság, fraktális jelleg

fraktál dimenzió: $D=2$

gombolyag sűrűsége:

$$\rho = \frac{m}{V} \propto \frac{R^D}{R^3} = R^{-1} \propto N_s^{-1/2}$$

R és S_R kapcsolata:

lineáris polimer: $S_R = \frac{1}{\sqrt{6}} R$ gyűrű: $S_R^0 = \frac{1}{\sqrt{12}} a N^{1/2} = S_R^1 \left(\frac{N}{2} \right)$

k ágú csillagpolimer,

áganként N szegmens: $S_R(k, N) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3k} \right)^{1/2} R(N) = \left(3 - \frac{2}{k} \right)^{1/2} S_R(1, N)$

$$S_R^\infty(N) = S_R^1(3N)$$

S_R meghatározása:

$$s^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \underline{s}_i^2 = \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{N+1} (\underline{q}_i - \underline{q}_0)^2$$

\underline{q}_i : tömegpontok helyvektorai

\underline{q}_0 : tömegközéppont helyvektora

$$\begin{aligned}
\underline{q}_0 &= \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \underline{q}_i \\
s^2 &= \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \underline{s}_i^2 = \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{N+1} \left(\underline{q}_i - \frac{1}{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_j \right)^2 = \\
&= \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{N+1} \left(\underline{q}_i^2 - \frac{2}{N+1} \underline{q}_i \sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_j + \frac{1}{(N+1)^2} \left(\sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_j \right)^2 \right) = \\
&= \frac{1}{(N+1)^2} \left(\sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_i^2 - 2 \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_i \underline{q}_j + \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \underline{q}_i \underline{q}_j \right) = \\
&= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} (\underline{q}_i^2 - \underline{q}_i \underline{q}_j) = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} (\underline{q}_i^2 - 2\underline{q}_i \underline{q}_j + \underline{q}_j^2) = \\
&= \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} (\underline{q}_j - \underline{q}_i)^2
\end{aligned}$$

$$\underline{q}_j - \underline{q}_i = \underline{s}_j - \underline{s}_i = \underline{r}_{ij}$$

$$\begin{aligned}
s^2 &= \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} (\underline{r}_{ij})^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=i}^{N+1} (\underline{r}_{ij})^2 \\
S_R^2 &= \langle s^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=i}^{N+1} (\underline{r}_{ij})^2 \right\rangle = \frac{a_s^2}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=i}^{N+1} |j-i| = \\
&= \frac{a_s^2}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} (0+1+2+\dots+N+1-i)
\end{aligned}$$

$N \gg 1$, szummázás helyett integrálás:

$$\begin{aligned}
S_R^2 &= \frac{a_s^2}{(N+1)^2} \int_0^{N+1} \int_0^{N+1-v} u \, du \, dv = \frac{a_s^2}{(N+1)^2} \int_0^{N+1} \frac{1}{2} (N+1-v)^2 \, dv = \\
&= \frac{a_s^2}{6(N+1)^2} (N+1)^3 = \frac{1}{6} a_s^2 (N+1) \approx \frac{1}{6} a_s^2 N
\end{aligned}$$

6.2.1. Egyszerű, vagy primitív szegmensmodell:

szegmens \rightarrow monomer egység (szomszédos vázatomok)

láncevektor \rightarrow kötésvektor

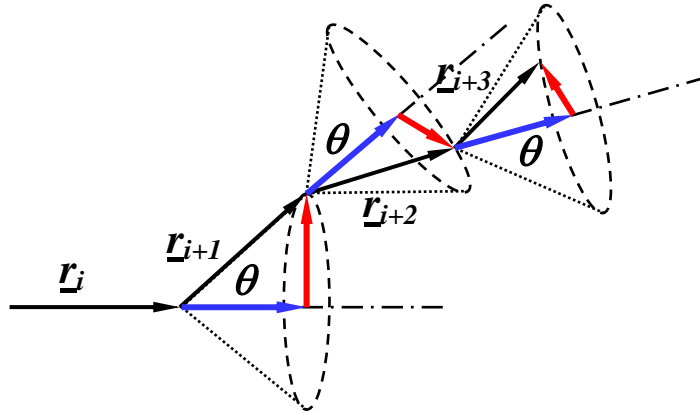
$$a_s = l \quad N_s = N \quad R = R_0 \quad R_0 = lN^{1/2}$$

túlzott egyszerűsítés, alsó becslés

6.2.2. Vegyértékszögek hatása:

rögzített vegyértékszögek
szabadon változó torziós szögek
korlátozott flexibilitás:

θ félnyílásszögű kúp alakján forog az előző kötés végpontja körül
 θ a vegyértékszög kiegészítő szöge



r^2 meghatározásánál a vegyes tagok a korreláció miatt nem tűnnek el:

$$2 \sum_{i < j} r_i r_j = 2 \sum_{i=1}^{N-1} (r_i r_{i+1} + r_i r_{i+2} + \dots + r_i r_N)$$

r_{i+k} felbontása r_{i+k-1} irányú és arra merőleges komponensekre
a merőleges komponensek kiátlagolódnak
a megmaradó járulékok:

$$\langle r_i r_{i+1} \rangle = l^2 \cos \theta$$

$$\langle r_i r_{i+2} \rangle = l^2 \cos^2 \theta$$

.....

.....

$$\langle r_i r_N \rangle = l^2 \cos^{N-i} \theta$$

$$2 \sum_{i < j} r_i r_j = 2l^2 [\cos \theta + \cos^2 \theta + \dots + \dots + \cos^{N-1} \theta] + \quad (i=1)$$

$$+ [\cos \theta + \cos^2 \theta + \dots + \cos^{N-2} \theta] + \quad (i=2)$$

.....

.....

$$+ [\cos \theta] \quad (i=N-1)$$

soroként különböző hosszúságú mértani sorozatok összege:

$$2 \sum_{i < j} \underline{r}_i \underline{r}_j = 2l^2 \cos \theta \left[\frac{1 - \cos^{N-1} \theta}{1 - \cos \theta} + \frac{1 - \cos^{N-2} \theta}{1 - \cos \theta} + \dots + \frac{1 - \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right]$$

$$2 \sum_{i < j} \underline{r}_i \underline{r}_j = 2l^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left[N - (1 + \cos \theta + \dots + \cos^{N-2} \theta + \cos^{N-1} \theta) \right]$$

$$2 \sum_{i < j} \underline{r}_i \underline{r}_j = 2l^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left[N - \frac{1 - \cos^N \theta}{1 - \cos \theta} \right]$$

$$R_\theta^2 = l^2 N + 2l^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left[N - \frac{1 - \cos^N \theta}{1 - \cos \theta} \right]$$

ha $N(1 - \cos \theta) \gg 1$

$$R_\theta = l \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^{1/2} N^{1/2} = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^{1/2} R_0$$

szokásos σ -kötésű láncok:

$$\cos \theta \approx 1/3 \quad R_\theta \approx \sqrt{2} R_0$$

6.2.3. Torziós szögek hatása:

gátolt rotáció, nem minden konformáció egyenlő valószínűségű

újabb hossznövelő faktor

az átlagos torziós szögtől függ

a kötésszögek hatásához hasonló

$$R_{\theta, \varphi} = l \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} R_0$$

a konformációk hőmérsékletfüggése miatt R is hőmérsékletfüggő:

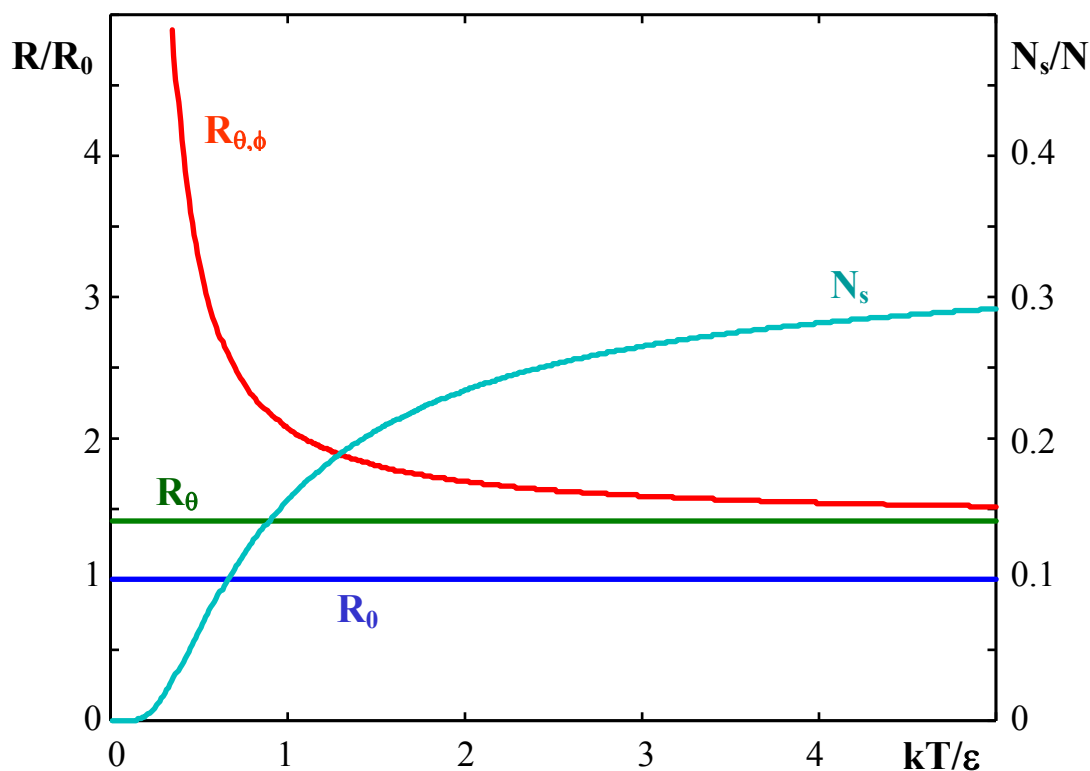
$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}$$

3 állapotú közelítésben: (trans: $\varphi=0^\circ$, gauche \pm : $\varphi \approx \pm 120^\circ$)

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{1 + 2(-1/2) \cdot e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2 \cdot e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$R_{\theta,\varphi} = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1}{3} \cdot (1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}) \right)^{1/2} R_0 = \left(\frac{2}{3} \cdot (1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}) \right)^{1/2} R_0$$

A karakterisztikus arány és az ekvivalens szegmensszám hőmérsékletfüggése polietilénben



$T \rightarrow 0$, $R_{\theta,\varphi} \rightarrow \infty$, (az üvegesedés meggátolja)

$T \rightarrow \infty, \quad R_{\theta, \varphi} \rightarrow R_{\theta}, \quad \text{szabad forgás}$

6.2.4. Rövidtávú kölcsönhatások együttes hatása:

bonyolultabb modellek, Pl. izotaktikus, vagy szindiotaktikus láncok
átlagos láncvégtávolságára is hasonló megoldást adnak

feltétel: csak rövid távú kölcsönhatások vannak (közeli szomszédok)

szokásos elnevezés: Θ állapot

közös jellemző:

R_{Θ} arányos a kötэшosszal és a kötэшszám négyzetgyökével:

$$R_{\Theta} = C(T)lN^{1/2} = C(T)R_0$$

$C(T)$ karakterisztikus arány

fűgg a hőmérséklettől,

vegyértékszűgek, konformációs energia, kooperativitás egyűttes

hatása ősszegződik benne

minél nagyobb, annál merevebb a lánс

kísérletileg is meghatározható

VIGYÁZAT! az irodalomban néha $C^2(T)$ -t hívják

karakterisztikus aránynak

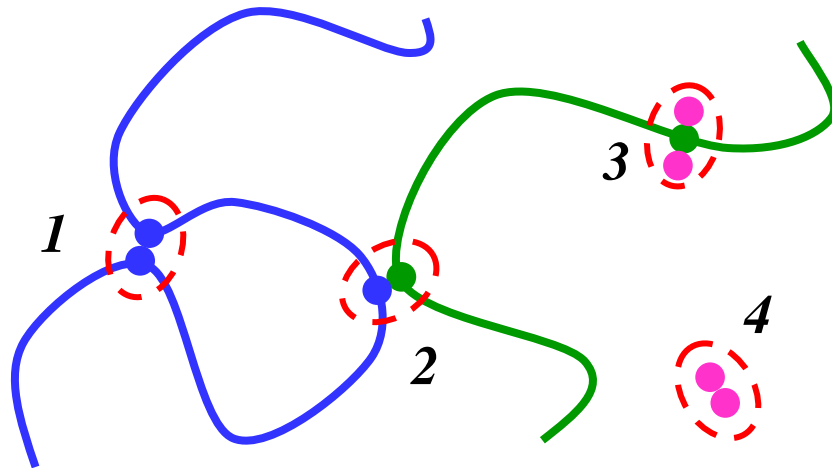
6.2.5. A Θ állapot jellemzése

hosszútávú kölcsönhatások polimer rendszerekben:

1. saját monomer – saját monomer
2. saját monomer – idegen monomer
3. monomer – oldószer

fontos még:

4. oldószer –oldószer



egymással versengő van der Waals kölcsönhatások

plusz termikus mozgás

→ általában megszűnik az ideális állapot:

összeomlik, (effektív vonzás) vagy megduzzad (effektív taszítás) a gombolyag

⊖ állapot:

a vonzó és taszító kölcsönhatások kompenzálják egymást

megmarad az ideális állapot

Példák:

a) alacsony hőmérséklet: (1) vonzás dominál → globula

magas hőmérséklet: (1) termikus taszítás dominál → duzzadt gombolyag

létezik egy közbülső, Θ hőmérséklet, ahol ideális gombolyag marad

b) polimer oldadékokban (1) és (2) ellentétes hatása miatt mindig megvalósul a Θ állapot

c) rossz oldószer: (4) vonzás erősebb, mint (3)

→ kiszorítja a polimert az oldószer

→ globula

jó oldószer: (3) vonzás erősebb, mint (4)

→ duzzasztja a polimert az oldószer

oldószerkeverékek:

létezik egy Θ oldószer, amelyben ideális gombolyag marad

6.3. Ekvivalens szegmensmodell:

a $C(T)$ -vel jellemzett, részben merev molekuláris polimer lánc helyettesítése egy ideálisan flexibilis lánccal (ekvivalens szegmenzlánc, fantomlánc)

cél: elszakadás a molekuláris szerkezettől

a mezoszkópikus-, vagy nanoszerkezet egyszerű leírása

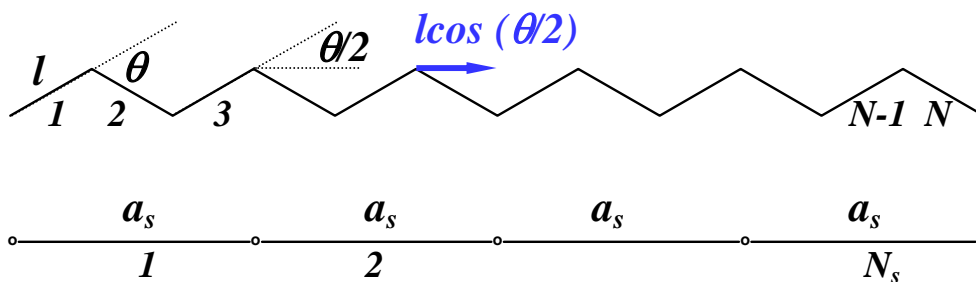
statisztikus tulajdonságok könnyebb értelmezése

anyagtól független, univerzális leírás

követelmény: egyértelmű kapcsolat a molekuláris szerkezettel:

adja meg helyesen a gombolyag méretét és a nyújtott lánc hosszát

A nyújtott lánc molekuláris- és szegmensmodellje:



A molekuláris polimer lánc kapcsolata a vele ekvivalens szegmenzlánccal:

	molekuláris polimer lánc	ekvivalens szegmenzlánc
nyújtott lánc hossza	$R_m = lN \cos(\theta/2)$	$R_m = a_s N_s$
gombolyag átlagos láncvégtávolsága	$R_\Theta = C(T) l N^{1/2}$	$R_\Theta = a_s N_s^{1/2}$

ekvivalens szegmensszám:
$$N_s = \frac{\cos^2(\theta/2)}{C^2(T)} N$$

ekvivalens szegmenshossz:
$$a_s = \frac{C^2(T)}{\cos(\theta/2)} l$$

nyújtási arány:
$$L_{\max} = R_m / R_\Theta = N_s^{1/2}$$

6.4. Láncvégvektor valószínűségi sűrűségfüggvénye:

láncvégvektor: nagy számú véletlen vektor összege
eloszlásfüggvény:

centrális határeloszlás tétele alkalmazható

Gauss eloszlás

analógia a bolyongási problémával:

szegmensszám \rightarrow lépések száma

szegmenshossz \rightarrow lépések hossza

1D bolyongás eloszlásfüggvénye

általánosítás 3D-ra:

az egyes irányok függetlenek

$p(\underline{r})$ meghatározása az 1D bolyongási probléma alapján:

N : lépések száma, $N_{+/-}$: jobbra/balra lépések száma,

l_x : lépéshossz, x : elmozdulás

$$N = N_+ + N_- \quad x = N_+ l_x - N_- l_x$$

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{x}{2l_x} \quad N_- = \frac{N}{2} - \frac{x}{2l_x}$$

$$\Omega(x) = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad \Omega = 2^N$$

$$P(x) = \frac{\Omega(x)}{\Omega} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_+! N_-!} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{x}{2l_x}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{x}{2l_x}\right)!}$$

$$\ln P(x) = \ln N! - \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{x}{2l_x}\right)! - \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{x}{2l_x}\right)! - N \ln 2$$

$$\ln N! \approx (N + 1/2) \ln N - N + \ln(2\pi)^{1/2}$$

$$\ln P(x) = \ln \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{l_x} + 1\right) \ln \left(1 + \frac{x}{Nl_x}\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{l_x} + 1\right) \ln \left(1 - \frac{x}{Nl_x}\right)$$

$$\frac{x}{Nl_x} \ll 1 \quad \ln \left(1 + \frac{x}{Nl_x}\right) \approx \frac{x}{Nl_x} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{Nl_x}\right)^2$$

$$\ln P(x) = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \frac{x^2}{2Nl_x^2}$$

$$P(x) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl_x^2}\right)$$

minden második x érték nulla, attól függően, hogy N páros, vagy páratlan ez a közelítések során elsikkadt

az 1D sűrűségfüggvényt a páros és páratlan lépések egyesítése, majd normálás után kapjuk:

$$p(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl_x^2}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl_x^2}\right) dx = 1$$

$$A = \left(\frac{1}{2\pi Nl_x^2}\right)^{1/2}$$

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi Nl_x^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl_x^2}\right)$$

áttérés 3D-re:

x , y és z irányú elmozdulások függetlenek egymástól

$$\underline{r} = x\underline{i} + y\underline{j} + z\underline{k}$$

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \quad l_x^2 = l_y^2 = l_z^2 = \frac{l^2}{3}$$

$$p(\underline{r}) = p(x)p(y)p(z)$$

$$p(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2Nl^2}(x^2 + y^2 + z^2)\right)$$

$$Nl^2 = R_{\Theta}^2$$

a láncvégvektor eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye:

3D Gauss függvény:

$$p(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi R_{\Theta}^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_{\Theta}^2} \underline{r}^2 \right)$$

Értelmezés:

a lánc kezdőpontja az origóban,
 $p(\underline{r})$ megadja, hogy milyen valószínűséggel
 található a lánc végpontja egy tetszés szerinti
 irányba mutató \underline{r} vektor végpontjának
 infinitezimális környezetében
 maximumhely: $r_{\max}=0$

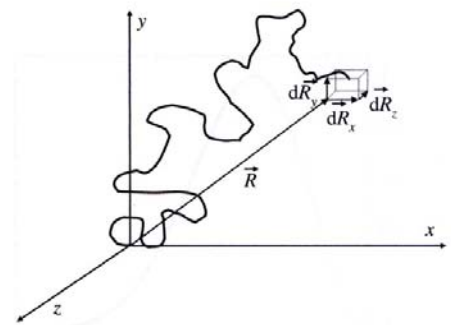
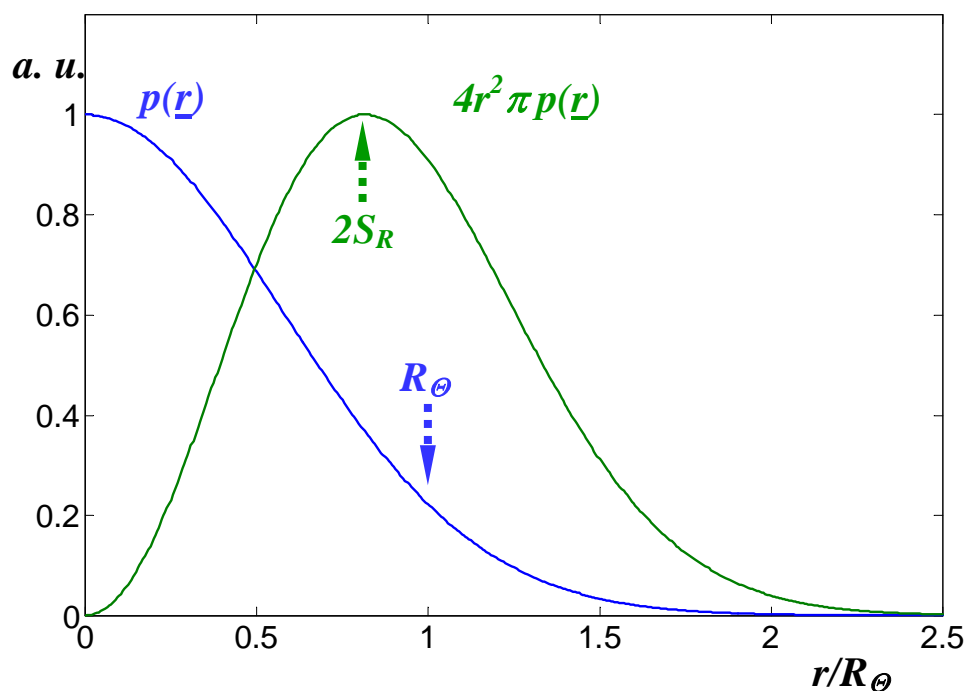


Fig. 2.11
 One conformation of an ideal chain with one end at the origin and the other end within volume $dR_x dR_y dR_z$ of position \vec{R} .

radiális eloszlásfüggvény: $4r^2 \pi \cdot p(\underline{r})$

megadja, hogy iránytól függetlenül milyen valószínűséggel esik a
 láncvégvektor hossza r és $r+dr$ közé
 $p(\underline{r})$ -t megmegszorozzuk az r sugarú, infinitezimális vastagságú gömbhéj
 térfogatával
 maximumhely: $r_{\max}=2S_R$

Ideális polimer láncvégvektorának valószínűségi sűrűségfüggvénye és radiális eloszlásfüggvénye (maximumra normált)



6.5. A gumirugalmasság termodinamikai alapjai

a térfogat állandó, jellemző termodinamikai függvény a szabadenergia

$$V = \text{const.}, \quad F = F(\underline{r}, T) = U - TS$$

a visszahúzó erő a nyújtott lánc szabadenergiájából számolható

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T$$

f: visszahúzó erő (előjel!)

felbontható belső energiától és entrópiától származó komponensekre

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_T = f_e \quad -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = f_s$$

$$f = f_e + f_s$$

$$f_e = f - f_s = f + T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_r \quad (\text{termodinamikai alapösszefüggés})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial r} \right) = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial r \partial T} \right) = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_T \right]_r = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_r$$

$$f_e = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_r$$

a gumirugalmasság termodinamikai alapegyenlete
megadja az erő komponensei közti összefüggést és a hőmérsékletfüggést

6.6. Ideális polimer gombolyag szabadenergiája

az entrópia meghatározása a láncvégvektor sűrűségfüggvényéből:
 $p(\underline{r})$ definíciója

$$p(\underline{r}) = \frac{\Omega(\underline{r})}{\Omega} \quad \Omega = \int \Omega(\underline{r}) d^3 \underline{r}$$

az entrópia statisztikus fizikai értelmezése alapján:

$$S(\underline{r}, T) = k \ln \Omega(\underline{r}, T) = S_0(T) - \frac{3}{2} k \frac{r^2}{R_\Theta^2}$$

az $\underline{r}=0$ láncevvektorú állapot entrópiája a legnagyobb

a konformációs energia nem túl nagy megnyúlásoknál független a megnyúlástól (Orr-féle közelítés)

3 állapotú közelítésben lásd: konformációs analízis fejezet

$$r \ll R_m \quad U(\underline{r}, T) = U_0(T)$$

$$F(\underline{r}, T) = F_0 + \frac{3}{2} kT \frac{r^2}{R_\Theta^2}$$

a visszahúzó erő arányos a megnyúlással

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = 3kT \frac{r}{R_\Theta^2}$$

D rugóállandójú rugóként viselkedik

$$f = Dr \quad D = \frac{3kT}{R_\Theta^2} = \frac{3kT}{a_s^2 N_s} = \frac{3kT}{C^2(T) l^2 N}$$

a rugóállandó fordítva arányos a szegmensszámmal/polimerizációfokkal

hőmérsékletfüggés: (R_Θ is hőmérsékletfüggő!)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_r = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3kTr}{R_\Theta^2} \right)_r = \frac{3kr}{R_\Theta^2} \left[1 - 2T \left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T} \right)_r \right]$$

az energiától származó komponens is megkapható

$$f_e = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_r = \frac{6kT^2 r}{R_\Theta^2} \left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T} \right)_r = 2fT \left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T} \right)_r$$

$$\left(\frac{\partial \ln R_\Theta}{\partial T} \right)_r = \left(\frac{\partial \ln C(T)}{\partial T} \right)_r$$

Példa: f és f_e a 3 állapotú közelítés alapján:

$$R_{\theta,\varphi} = C(T)lN^{1/2} \quad C(T) = \left(\frac{2}{3} \cdot (1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}) \right)^{1/2}$$

$$f = \frac{3kTr}{l^2N} \cdot \frac{1}{2/3 \cdot (1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT})}$$

$$f_e = -\frac{3kTr}{l^2N} \cdot \frac{3\varepsilon}{kT} \cdot \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT})^2}$$

$$\frac{f_e}{f} = -\frac{2\varepsilon}{kT} \cdot \frac{e^{\varepsilon/kT}}{1 + 2 \cdot e^{\varepsilon/kT}}$$

