

# 9.1 Polymerelastizität

## 9.1.1 Kontinuumsbeschreibung

### 9.1.2. Langer, dünner elastischer Stab

• Feldvariablen:

(i) Dehnung:  $u = \frac{d\Delta}{ds}$  (9.1) mit  $\Delta = s' - s$

(ii) Biegung:  $\beta(s) = \frac{d\hat{t}}{ds}$  (9.2),  $\beta \perp \hat{t}$ ,  $|\beta| = \frac{1}{R}$

(iii) Verdrehung:  $\omega(s) = \frac{d\phi}{ds}$  (9.3)

... Pseudoskalar!

• elastische Energie (Skalar!):  $E = \int ds e(\beta, u, \omega)$

$$e = \frac{1}{2} k_B T [A \beta^2 + B u^2 + C \omega^2 + 2D u \omega] \quad (9.4)$$

(i) quadratisch in  $|\beta|, u, \omega \ll 1$ , Hookesches Gesetz!

(ii)  $A k_B T$  ... Biegesteifigkeit,  $A$  ... Biege-Persistenz-Länge

$C k_B T$  ... Verdrehungssteifigkeit,  $C$  ... Verdrehungs-

$B k_B T$  ... Dehnungssteifigkeit

$D k_B T$  ... Verdrehungs-Dehnungs-Kopplung

(iii)  $e$  ... Skalar  $\rightarrow$   ~~$\beta$~~ ,  ~~$\omega$~~

(iv)  $e$  invariant unter Symmetrioperationen von Stab

(1) unchiraler Stab:  $D = 0$ , da  $u\omega \xrightarrow{\text{Inversion}} -u\omega$

(2) DNS: chiral,  $D \neq 0$ , beobachtet

(v) Terme höherer Ordnung:

(1) viel kleiner:  $\lambda \gg \lambda_B$

(2) = 0, wegen Symmetrie  $\beta |\beta|^2$

(vi) (9.4) nicht anwendbar auf Einstrang DNS:  $A = 0,34 \mu\text{m}$

(v)  $\lambda \gg$  Ganghöhe (ansonsten anisotrope Biegung!)

(vi) DNS geladen! Gültigkeit:  $\lambda \gg \kappa^{-1}$ , Renormierung von  $A k_B T$

• Vereinfachung:

{ Polymer mit frei drehbaren Monomeren:  $C = D = 0$   
DNS: falls Verdrehungsfrei  $\rightarrow \omega = 0$

$B k_B T \gg$  Biegekraft


$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{1}{2} k_B T \int_0^{L_{\text{tot}}} ds A \beta^2} \quad (9.5)$$

... einfaches elastisches Stab Modell  
(Kratky-Parad-Modell  
"wurmartiges-Ketten")

### 9.1.3 Persistenzlänge

• Zufallsweg-Konformation?

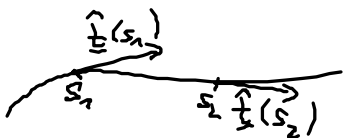
•  $90^\circ$ -Krümmung:


$$E \stackrel{(9.5)}{=} \frac{1}{2} k_B T A \times \underbrace{\frac{2\pi R}{4}}_{L_{\text{tot}}} \times \frac{1}{R^2} = \frac{\pi A}{4R} k_B T \quad (9.6)$$

$R \gg A \rightarrow E \ll k_B T \rightarrow L_{\text{tot}} \gg A \hat{=} \text{Zufallskonfiguration}$

• Autokorrelationsfkt:

$$\langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{\text{o.B.}}{=} e^{-\frac{|s_1 - s_2|}{A}}$$



"Richtung" bei  $s_1$  und  $s_2$  ist unkorreliert  
für  $|s_1 - s_2| \gg A$

$\Rightarrow L_{\text{tot}} \gg A$ : frei verbundenes Ketten-Modell:  $\hat{=} \text{Zufallsweg-Modell}$

$L_{seg} = 2A$  ... effektive Segmentlänge } phänomenolog. Parameter  
 Kuhnlänge

$L_{seg}?$  (i)  $\langle r^2 \rangle = \left\langle \int_0^{L_{tot}} ds_1 \hat{t}(s_1) \cdot \int_0^{L_{tot}} ds_2 \hat{t}(s_2) \right\rangle$



$= \int_0^{L_{tot}} ds_1 \int_0^{L_{tot}} ds_2 \langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{o.k.}{=} 2AL_{tot} \stackrel{!}{=} 2ANL_{seg}$

(ii)  $\langle r^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle (L_{seg} \hat{t}_i) \cdot (L_{seg} \hat{t}_j) \rangle \stackrel{\langle \hat{t}_i \cdot \hat{t}_j \rangle = 0}{=} N (L_{seg})^2$

$\implies L_{seg} = 2A!!$  qed

• DNS:  $L_{seg} \approx 100\text{nm}$   $\rightarrow$  steifes, semiflexibles Polymer

(Korrekter:  $L_{tot} \approx A$ )

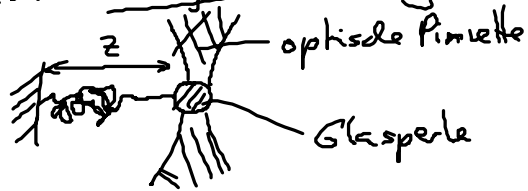
Polyäthylen:  $L_{seg} \approx 1\text{nm}$   $\rightarrow$  flexibles Polymer

• entropische Ursprung von Gummi-Elastizität: Übungen

## 9.2 Makromoleküle unter Spannung

### 9.2.1 Kraft-Dehnungs-Kurve für DNS

• Exp:



DNS:  $L_{tot} = 16,5\mu\text{m}$

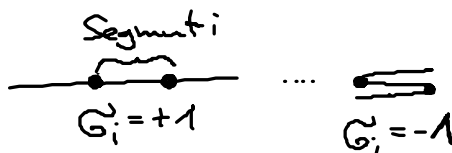
• Resultat:  $z(f)$

• Berechnung?

### 9.2.2 1D-frei verbundenes Kette-Modell

$\rightarrow$  Beid A & B

• Zwei-Zustands-Modell:



$\implies$  Ausdehnung:  $z = L_{seg}^{(1D)} \sum_{i=1}^N G_i$  (9.8)

• Ensemble mit konst. Dehnkraft  $f$ :

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-(E_{\alpha} - fz)/k_B T}$$

" $f$  konjugiert zu  $z$ "

hier:  $E_{\alpha} = 0$



Wahrscheinlichkeit für Konf.  $\{G_1, \dots, G_N\}$

$$P(G_1, \dots, G_N) = \frac{1}{Z} e^{fz/k_B T} \quad (9.9)$$

→ mittlere Ausdehnung:

$$\langle z \rangle = \sum_{\{G_i = \pm 1\}} P(\dots) z \stackrel{(9.9)}{=} k_B T \frac{d}{df} \ln Z$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left[ \sum_{\{G_i = \pm 1\}} e^{f \underbrace{L_{\text{seg}} \sum_{i=1}^N G_i}_{z} / k_B T} \right] \leftarrow Z$$

$$\Rightarrow \langle z \rangle = k_B T \frac{d}{df} \ln \left[ \left( \sum_{G_1 = \pm 1} e^{f L_{\text{seg}}^{(10)} G_1 / k_B T} \right) \times \dots \times \left( \sum_{G_N = \pm 1} e^{f L_{\text{seg}}^{(10)} G_N / k_B T} \right) \right]$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left( e^{f L_{\text{seg}}^{(10)} / k_B T} + e^{-f L_{\text{seg}}^{(10)} / k_B T} \right)^N$$

$$= \underbrace{N L_{\text{seg}}^{(10)}}_{L_{\text{tot}}} \frac{e^{(\dots)} - e^{-(\dots)}}{e^{(\dots)} + e^{-(\dots)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \rangle = \tanh \frac{f L_{\text{seg}}^{(10)}}{k_B T}} \quad (9.10)$$

(i)  $\langle z \rangle = \text{konst.} \rightarrow f \sim T \quad \hat{=} \text{entropischer Effekt}$

(ii)  $\langle z \rangle \rightarrow L_{\text{tot}}, f \rightarrow \infty$

(iii)  $\langle z \rangle = \frac{f}{k}, f \rightarrow 0, k = \frac{k_B T}{L_{\text{tot}} L_{\text{seg}}^{(10)}}$

.... Hookesche Relation

(iv) Vgl. mit Exp. Steigung bei  $f=0 \rightarrow L_{\text{seg}}^{(10)} \approx 35 \text{ nm}$

Qualitativ: o.k. quantitativ: 1D  $\rightarrow$  3D, kooperatives Kettenmodell

(v) Analogie zu 1D Kette von unabhängigen Isingspins:  $\uparrow \downarrow \hat{=} G_i = \pm 1$   
 $f \hat{=} H \dots$  Magnetfeld

$\langle \vec{z} \rangle \hat{=} M = \langle \vec{G}_i \rangle \dots$  magnetisches Moment