

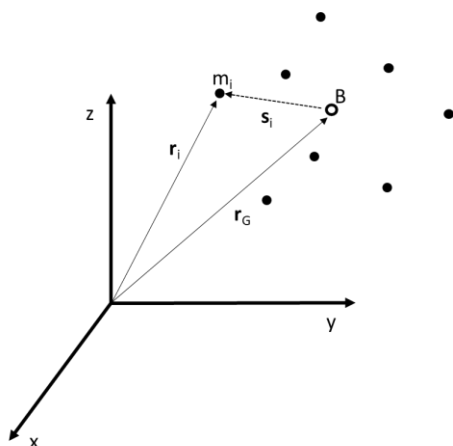
Statistica conformazionale di polimeri flessibili

Dimensione dei polimeri

La possibilità di rotazione attorno ai legami semplici di un polimeri, che non siano parte di una struttura cristallina, impedisce in generale di definire univocamente la sua forma complessiva. Le rotazioni sono facilitate dalle temperature elevate e, in queste condizioni, i polimeri modificano continuamente la distribuzione nello spazio dei loro atomi. Occorre individuare le grandezze in grado di descrivere mediamente la molteplicità delle forme e dimensioni dei polimeri. La prima di queste grandezze è il raggio di girazione.

Raggio di girazione (valore medio) e distanza testa-coda.

Consideriamo un polimero come una lunga catena di elementi (atomi o gruppi di atomi) numerati da 0 a N, interconnessi da N segmenti di lunghezza definita, che si sviluppa nello spazio secondo un cammino tortuoso. A seguito delle rotazioni casuali attorno ai legami, la catena può assumere un numero pressoché illimitato di conformazioni. Per caratterizzare ciascuna di queste conformazioni, sarebbe necessario assegnare, in un opportuno sistema di riferimento, le coordinate di tutti gli N+1 elementi. Ovviamente, questa operazione è di enorme complessità e quindi dovremo riferirci a delle grandezze medie. In questo modo perdiamo il dettaglio relativo alla esatta collocazione nello spazio degli elementi della catena, ma ci focalizziamo maggiormente sulla porzione di spazio complessiva occupata dal polimero. Consideriamo quindi la distribuzione degli N+1 elementi di massa nello spazio rispetto ad un sistema di riferimento arbitrario.



B è il centro di massa del mio sistema. s_i è il vettore della distanza tra l'i-esimo punto di massa m_i e il centro di massa B dove (eq. 1):

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_G - \mathbf{r}_i \quad \text{eq. 1}$$

Per il centro di massa B vale la seguente relazione (momento I della distribuzione) (eq. 2):

$$\sum f_{m,i} \mathbf{s}_i = 0 \Rightarrow \frac{\sum_i m_i \mathbf{s}_i}{\sum_i m_i} = 0 \quad \text{con} \quad f_{m,i} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad \text{eq. 2}$$

La misura dell'ampiezza della distribuzione nello spazio degli N+1 punti di massa è data dalla varianza, o momento secondo, attorno alla posizione media (eq. 3):

$$s^2 = \sum_i f_{m,i} s_i^2 = \sum_i f_{m,i} \mathbf{s}_i \mathbf{s}_i = \sum_i f_{m,i} s_i^2 = \frac{\sum_{i=0}^N m_i s_i^2}{\sum_{i=0}^N m_i} \quad \text{eq. 3}$$

La radice quadrata della varianza è la deviazione standard che, per una distribuzione di masse, viene chiamata **raggio di girazione, Rg**. Questa grandezza può essere utilizzata per caratterizzare l'estensione nello spazio di una conformazione della catena polimerica.

Supponiamo di avere Q conformazioni polimeriche, il raggio di girazione quadratico per la k-esima di queste configurazioni è (eq. 4):

$$R_{g,k}^2 = \sum_{i=0}^N f_{m,i} s_{i,k}^2 \quad \text{eq. 4}$$

Il valor medio del raggio di girazione quadratico dovrà derivare dalla somma dei valori del raggio di girazione quadratico per ciascuna configurazione diviso il numero delle configurazioni (eq. 5):

$$\overline{R_g^2} = \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q R_{g,k}^2 = \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q \sum_{i=0}^N m_i s_{i,k}^2 \quad \text{eq. 5}$$

$\overline{R_g^2}$ è definito raggio di girazione quadratico medio.

Riprendiamo la definizione del raggio di girazione, per una data conformazione, a partire dall'equazione 3 in forma vettoriale (eq. 6):

$$R_{g,k}^2 = \sum_{i=0}^N f_{m,i} \mathbf{s}_{i,k}^2 \quad \text{eq. 6}$$

Consideriamo che tutti i punti materiali abbiano tutti la stessa massa. L'eq. 6 diventa (eq. 7):

$$R_{g,k}^2 = \sum_{i=0}^N \left(\frac{m_i}{\sum_{i=0}^N m_i} \right) \mathbf{s}_{i,k}^2 = \sum_{i=0}^N \left(\frac{1}{N+1} \right) \mathbf{s}_{i,k}^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{s}_{i,k}^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)_k^2 \quad \text{eq. 7}$$

Considerando ora tutte le Q conformazioni del polimero, in maniera analoga a quanto fatto nell'eq. 5, possiamo trovare l'espressione del raggio di girazione quadratico medio (eq. 8):

$$\overline{R_g^2} = \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q R_{g,k}^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)_k^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \overline{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2} \quad \text{eq. 8}$$

Riformuliamo l'eq. 8 in modo da non dover calcolare \mathbf{r}_G (eq. 9).¹

$$R_g^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0; j \neq i}^N \overline{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2} = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \overline{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2} \quad \text{eq. 9}$$

Accanto alla definizione di raggio di girazione, possiamo andare a definire la distanza testa-coda, **h**. La distanza testa-coda è definita come la distanza tra il primo e l'ultimo elemento della catena polimerica. In un sistema cartesiano, in cui ho N+1 elementi di massa uniti tra loro da N vettori tutti

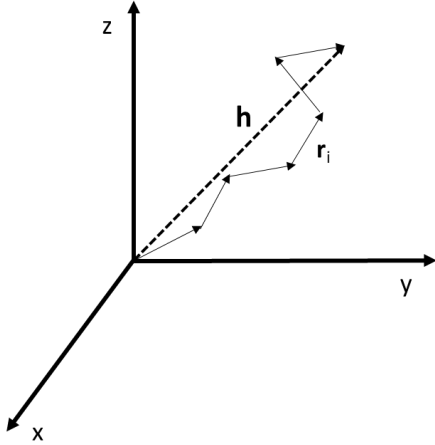
¹ $\sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = \sum_{i,j=0}^N [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G) - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G)]^2 = \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 - 2 \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G) + \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G)^2 = 2 \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 - 2 \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G) = 2(N+1) \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2$

Il termine

$$2 \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G)$$

Vale zero, considerato il numero molto elevato di conformazioni del polimero.

di lunghezza r , la distanza testa-coda, \mathbf{h} , è semplicemente la somma vettoriale degli N vettori ciascuno pari a \mathbf{r}_i .



La distanza testa-coda, r , è quindi definita, per una determinata conformazione, come (eq. 10):

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad \text{eq. 10}$$

La somma vettoriale non è semplice e potremmo finire con un valore della distanza testa-coda in un quadrante negativo del sistema di riferimento. Mi riferisco quindi al quadrato della distanza testa-coda. Per la conformazione k -esima, ho quindi (eq. 11):

$$h_k^2 = \mathbf{h}_k \cdot \mathbf{h}_k = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{i,k} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{j,k} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{i,k} \cdot \mathbf{r}_{j,k} \quad \text{eq. 11}$$

Considerando ora le Q conformazioni possibili, posso definire un valore medio della distanza testa-coda quadratica (distanza testa-coda quadratica media) come (eq. 12):

$$\overline{h^2} = \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{i,k} \cdot \mathbf{r}_{j,k} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j} \quad \text{eq. 12}$$

Nell'equazione 12 abbiamo due casi da considerare (assumendo che i vettori abbiano tutti la stessa lunghezza):

$$i = j \Rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i} = nr^2$$

$$i \neq j \Rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j} = 2r^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\cos \alpha_{ij}}$$

L'equazione 12 diventa quindi (eq. 13):

$$\overline{h^2} = Nr^2 + 2r^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; i \neq j}^N \overline{\cos \alpha_{ij}} \quad \text{eq. 13}$$

dove α_{ij} è l'angolo tra i vettori i -esimo e j -esimo della catena. Il punto diventa ora calcolare il secondo termine a destra dell'uguale per l'equazione 13. Per fare questo ho bisogno di costruire dei modelli basati su assunzioni.

In maniera completa, possiamo riscrivere la definizione di distanza testa-coda quadratica media come:

$$\overline{h^2}_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j} = Nr^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j} \quad \text{eq. 13a}$$

Dimensioni imperturbate o reali

Nel paragrafo precedente abbiamo descritto un polimero flessibile come una catena di elementi interconnessi che si sviluppa nello spazio secondo un cammino tortuoso. Questo è simile al cammino casuale di una particella che si muove di moto browniano in un fluido. Tra il cammino casuale della particella e la conformazione della catena vi sono due significative differenze. La prima è che i passi della particella sono totalmente scorrelati tra di loro, cioè la lunghezza e la direzione di ciascun passo della particella non dipende da lunghezza e direzione dei passi precedenti mentre i passi della catena polimerica hanno lunghezze definite e direzioni che dipendono dalle caratteristiche dei legami chimici e dalle possibilità di rotazione. La seconda è che mentre la particella può, in momenti diversi, ritrovarsi in posizioni spaziali identiche o incrociare i passi compiuti in precedenza questo non può avvenire per la catena polimerica. Queste due differenze influiscono sulle dimensioni medie dei due sistemi.

Definiamo interazioni a corto raggio la correlazione nella direzione dei segmenti vicini che dipende dalla struttura dei legami (angoli di legame) e dagli atomi vicini nella sequenza (forze di Van der Waals). Definiamo invece interazioni a lungo raggio quelle che determinano l'impossibilità della catena di occupare, con due segmenti lontani, la stessa posizione nello spazio. Le interazioni a corto raggio sono quindi una caratteristica intrinseca della catena mentre quelle a lungo raggio dipendono dall'ambiente. Se consideriamo la catena polimerica immersa in un solvente, le interazioni a lungo raggio saranno della stessa natura delle interazioni tra elementi della catena e molecole di solvente e saranno in competizione con esse. Pertanto, gli effetti delle interazioni a lungo raggio sulle dimensioni della catena possono essere alterati, o addirittura annullati, semplicemente variando il tipo di solvente. Quando gli effetti delle interazioni a lungo raggio sono soppressi, le dimensioni delle catene sono quelle determinate soltanto dalle caratteristiche intrinseche, quali il numero, la lunghezza dei legami e il tipo di interazioni a corto raggio. In questo caso parliamo di dimensioni imperturbate e di dimensioni ideali. Spesso catene imperturbate vengono utilizzate per descrivere i vari modelli di catena polimerica e vengono indicate con uno 0 a pedice.

A differenza dello stato imperturbato, nelle catene reali ho interazioni a corta distanza, cioè vincoli di geometria del legame e di impedimento di rotazioni, e interazioni a lunga distanza, che si realizzano all'interno della catena o tra catene. Le interazioni a lunga distanza tra catene possono essere eliminate dalla diluizione. Le interazioni all'interno della catena non possono essere eliminate e tra queste importanti sono quelle date dal fatto che due segmenti di catena non possono occupare lo stesso volume. Questi vengono chiamati effetti di volume escluso.

Catena completamente snodata

Il modello più semplice per la catena polimerica è quello della catena completamente snodata (freely-jointed chain, FJC). In questo caso la catena la consideriamo formata da N vettori della stessa lunghezza che si susseguono senza vincolo reciproco di orientazione. Cioè la direzione di un vettore non è influenzata dalla direzione del precedente ed ogni orientazione è possibile. Dal punto di vista statistico, si tratta di descrivere un problema di "random walk" o "volo di mosca nella stanza" ed è un problema simile alla descrizione del moto Browniano o della diffusione.

Per definire la distanza testa-coda, riprendiamo l'equazione 13. In questo caso si tratta di definire il termine $\overline{\cos \alpha_{ij}}$ dove α è l'angolo tra un vettore e l'altro. Per una catena senza restrizioni (FJC) ogni valore di α è possibile e ugualmente probabile e quindi il valor medio diventa $\overline{\cos \alpha_{ij}} = 0$. Ne

deriva che la distanza testa-coda quadratica media nel caso di una catena senza restrizioni è (eq. 14):

$$\overline{h^2}_0 = N r^2 \quad \text{eq. 14}$$

E quindi il valor medio della distanza testa-coda è (eq. 15):

$$\overline{h}_0 = r \sqrt{N} \quad \text{eq. 15}$$

Riprendiamo ora l'eq. 9 per una catena imperturbata.

$$\overline{R_g^2}_0 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \overline{(r_i - r_j)^2} \quad \text{eq. 16}$$

La formula ottenuta per la distanza testa-coda per la catena imperturbata per il random walk si può applicare anche alla distanza media tra il monomero i -esimo e j -esimo della catena sostituendo il termine N con $|i - j|$. Quindi

$$\overline{(r_i - r_j)^2} = r^2 |i - j|$$

Introducendo ora questa espressione nell'equazione 16 si ottiene (eq. 17):

$$\overline{R_g^2}_0 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N r^2 |i - j| = \frac{2 r^2}{2(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i - j) \quad \text{eq. 17}$$

Svolgendo la sommatoria dell'eq. 17 si ottiene:

$$\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i - j) = (1 + 2 + \dots + N - 1 + N) + (1 + 2 + \dots + N - 1) + \dots + (1)$$

Da cui (eq. 18):

$$\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i - j) = \sum_{i=0}^N \frac{1}{2} i (i + 1) \quad \text{eq. 18}$$

Per la sommatoria dell'equazione 18 esiste la seguente uguaglianza (eq. 19):

$$\sum_{i=0}^N \frac{1}{2} i (i + 1) = \frac{1}{6} N (N + 1)(N + 2) \quad \text{eq. 19}$$

Introducendo ora l'eq. 19 nella eq. 17 si ottiene (eq. 20):

$$\overline{R_g^2}_0 = \frac{r^2 N (N+1)(N+2)}{6 (N+1)^2} = \frac{N (N+2) r^2}{6 (N+1)} \quad \text{eq. 20}$$

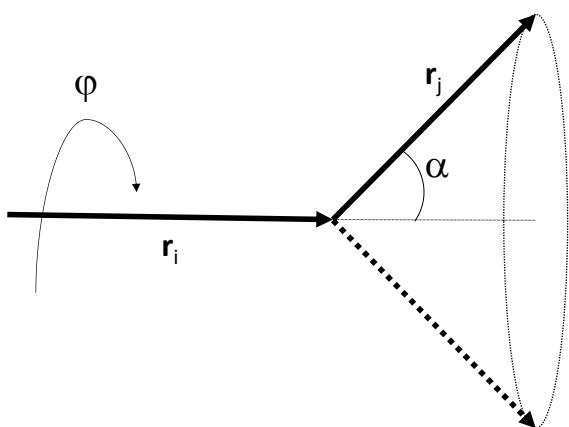
Per una catena polimerica $N \gg 1$ e quindi l'eq. 20 diventa (eq. 21):

$$\overline{R_g^2}_0 = \frac{1}{6} N r^2 = \frac{1}{6} \overline{h^2}_0 \quad \text{eq. 21}$$

Nella catena liberamente snodata la distanza testa-coda è proporzionale alla radice quadrata del numero di monomeri. Ciò significa che nella catena liberamente snodata le conformazioni molto estese sono pochissimo probabili e che la catena stessa deve essere mediamente rappresentata come un filo irregolare tortuoso che forma quello che viene chiamato *gomitolo disordinato* o *statistico*.

Catena liberamente rotante

Introduciamo ora un primo vincolo. Assumiamo che l'angolo di legame tra due vettori successivi (che rappresentano i legami chimici tra gli elementi di massa) abbia un valore fisso. Questa è una rappresentazione più realistica della catena polimerica. Infatti, se immaginiamo che il polimero sia composto da atomi di carbonio con ibridazione sp^3 legati tra loro, il valore dell'angolo di legame è fisso. Tuttavia, assumiamo che la catena polimerica possa ruotare senza vincoli attorno ai legami singoli. Questo equivale ad assumere che ogni angolo di rotazione conformazionale della catena abbia la stessa energia potenziale. Sappiamo che questo non avviene e che ci sono valori di angolo conformazionale a cui è associata una energia minore o maggiore. Rappresentiamo due vettori (legami) successivi per la determinazione delle grandezze della catena polimerica come la distanza testa-coda.



L'angolo conformazionale, φ , può assumere qualunque valore e ad esso sarà associata la stessa energia potenziale. L'angolo α ha invece un valore ben definito. Se ad esempio stiamo parlando di un legame tra carboni ad ibridazione sp^3 il valore di α è $180^\circ - 109.5^\circ$.

Per la determinazione si può dimostrare (oltre gli scopi di questi appunti) che l'equazione 13 può essere riformulata come (eq. 22):

$$\overline{h^2}_0 = N r^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad \text{eq. 22}$$

Nell'ipotesi avanzata, $\alpha < \pi/2$, quindi $\cos \alpha > 0$. Ne consegue che il rapporto dell'eq. 22 è > 1 .

L'introduzione di un vincolo, in questo caso l'angolo di legame tra due segmenti successivi, porta ad un aumento della dimensione media della catena polimerica. Se consideriamo un campione di polietilene, $\alpha = 70.5^\circ$. In questo caso, il valore della distanza testa-coda quadratica media diventa:

$$\overline{h^2}_0 = 2 N r^2$$

Catena rotante

Introduciamo ora un ulteriore vincolo alla catena liberamente rotante. Immaginiamo che non tutti i valori dell'angolo φ siano associati alla medesima energia conformazionale. Questo significa assumere che tra i gruppi non legati chimicamente ci siano forze attrattive o repulsive a seconda della loro distanza relativa (forze di Wan der Waals). In questo caso, si deve introdurre una correzione ulteriore all'eq. 22 che diventa quindi (eq. 23):

$$\overline{h^2}_0 = N r^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad \text{eq. 23}$$

dove (eq. 24)

$$\overline{\cos \varphi} = \sum_i p_i \cos \varphi_i \quad \text{eq. 24}$$

dove p_i è la probabilità della conformazione associata al valore φ_i dell'angolo conformazionale. Per semplificare il calcolo, possiamo considerare nell'equazione 24 solo le conformazioni associate ai valori minimi di energia conformazionale. Supponiamo di considerare il polietilene. In questo caso, le conformazioni a energia più bassa sono la trans, a energia più bassa in assoluto con $\varphi = 0^\circ$, e due gauche ($\varphi = \pm 120^\circ$) che sono a uguale energia (pensiamo, per paragone, alle conformazioni del butano). Assumiamo che l'energia della conformazione trans sia 0. Il peso statistico della conformazione trans, w_t , sarà quindi:

$$w_t = e^{-\frac{E_t}{RT}} = 1$$

Assumiamo ora che ciascuna forma gauche abbia una energia conformazionale di 2kJ/mol. Il peso statistico di ciascuna delle due conformazioni gauche sarà quindi (a 25 °C):

$$w_g = e^{-\frac{E_g}{RT}} = e^{-\frac{2 \text{ kJ/mol}}{RT}} = 0.45$$

Supponiamo ora che solo queste 3 conformazioni risultino possibili (o popolate). La probabilità di avere la conformazione trans è (eq. 25):

$$p_t = \frac{1}{Z} w_t = \frac{w_t}{\sum_i w_i} = \frac{w_t}{w_t + 2 w_g} = 0.53 \quad \text{eq. 25}$$

Dove Z è la funzione di partizione che è formata dalla sommatoria di tutti i pesi statistici delle conformazioni ammesse.

Per ciascuna delle due conformazioni gauche la probabilità sarà quindi 0.235. Se calcoliamo ora l'espressione 24 per il caso del polietilene con tre possibili conformazioni otteniamo il valore di 0.295. Introducendo questo valore nell'equazione 23 otteniamo:

$$\overline{h^2}_0 = 3.7 N r^2$$

Nuovamente, maggiori sono i vincoli che introduciamo nella catena, maggiore sarà il valore medio della distanza testa-coda e quindi l'estensione del polimero.

Bastone infinitamente rigido

In questo caso, la distanza testa-coda è quella massima ottenibile e sarà:

$$\overline{h^2}_0 = N^2 r^2 = L_c^2$$

Dove

$$L_c = nr$$

È la lunghezza al contorno (contour length).

Rapporto caratteristico

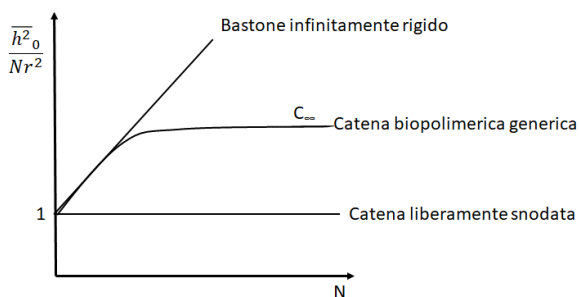
Introducendo dei vincoli nella descrizione statistica della catena polimerica, la relazione tra la distanza testa-coda e le caratteristiche della catena (numero e lunghezza dei monomeri) subisce delle leggere modifiche che rispecchiano i vincoli introdotti. Dal punto di vista generale possiamo scrivere che:

$$\overline{h^2}_0 = C_\infty N r^2$$

C_∞ è chiamato rapporto caratteristico e non dipende, per catene sufficientemente grandi, dal numero di monomeri. Esso dà una misura quantitativa della riduzione della flessibilità della catena per effetto delle interazioni a corto raggio.

Per la catena liberamente snodata, il valore di C_∞ è 1. Per un bastone rigido, il valore di C_∞ cresce linearmente con N .

Per i biopolimeri reali, dopo un valore di N sufficientemente grande, C_∞ diventa costante e il suo valore indica la flessibilità della catena. Per valori relativamente piccoli di N , C_∞ (che potremmo indicare con C_n) dipende da N .



Catena equivalente

Le informazioni sulla forma media delle catene flessibili derivano dall'utilizzo di determinati modelli in cui a ciascun legame viene associato un vettore. In questo modo, il cammino tortuoso della catena è descritto fedelmente. Tuttavia, possiamo descrivere lo stesso cammino della catena, con minore ma ancora sufficiente precisione, come una sequenza N_k di vettori ciascuno dei quali sottende un numero n di legami di valenza. Se consideriamo una catena con N monomeri (con N grande) di uguale lunghezza, che si susseguono nello spazio con precise regole di concatenamento (angoli di legame e angoli di rotazione attorno ai legami), questa stessa catena possiamo descriverla con un numero N_k di vettori che si susseguono senza alcuna regola di concatenamento. Attraverso questi nuovi vettori si perdono le regole di concatenamento. Questo vuol dire che possiamo comunque, per qualunque catena, utilizzare l'approccio del random walk utilizzando non il numero di legami della catena ma questo numero di vettori N_k che vengono chiamati segmenti equivalenti dove:

$$N_k = \frac{N}{n}$$

Supponendo che ciascuno dei segmenti equivalenti abbia una lunghezza r_k , è ovvio che la lunghezza al contorno della catena deve risultare sempre uguale, quindi:

$$L_c = N r = N_k r_k$$

Dal momento che posso selezionare i segmenti equivalenti in modo che non ci siano vincoli di concatenamento, allora posso sempre utilizzare il risultato ottenuto per la catena liberamente snodata:

$$\overline{h^2}_0 = N_k r_k^2$$

I segmenti equivalenti vengono anche chiamati segmenti di Kuhn.

Lunghezza di persistenza

Un altro parametro conformazionale molto utile è la lunghezza di persistenza, l_p . Questa viene definita come il valore medio della proiezione del vettore distanza testa-coda nella direzione data dal primo legame della catena, \mathbf{r}_1 (eq. 27 con $N \rightarrow \infty$):

$$l_p = \overline{\left(\frac{\mathbf{r}_1}{r_1}\right) \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i} \quad \text{eq. 27}$$

dove \mathbf{r}_1/r_1 è un vettore unitario nella direzione del vettore \mathbf{r}_1 . La lunghezza di persistenza è chiaramente una misura di quanto la catena persista nella stessa direzione del primo legame. Tanto maggiore sarà la lunghezza di persistenza tanto maggiore la catena persisterà nella direzione del primo legame, quindi la catena sarà più rigida. Riprendendo l'equazione 13a, possiamo riscrivere la distanza-testa coda quadratica media come (eq. 28):

$$\overline{h^2}_0 = N r^2 + 2 \sum_{j=2}^N \overline{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_j} + 2 \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=2}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j} \quad \text{eq. 28}$$

Per quanto riguarda il primo dei due termini della sommatoria può essere ricondotto all'espressione 27 (nota: la sommatoria dell'eq. 28 inizia dal valore 2 e non 1) (eq. 29):

$$\sum_{j=2}^N \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_j = \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 = r l_p - r^2 \quad \text{eq. 29}$$

Per quel che riguarda il secondo termine della sommatoria dell'eq. 28, possiamo immaginare di definire la lunghezza di persistenza rispetto a qualunque legame \mathbf{r}_i come:

$$l_p = \overline{\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) \cdot \sum_{j=i}^N \mathbf{r}_j}$$

In base a questo, il secondo termine della sommatoria porta a (N-1) termini come $r l_p - r^2$. Sommando il termine ottenuto prima si può scrivere, ricordando la definizione di lunghezza al contorno, L_c (eq. 30):

$$\overline{h^2}_0 = N r^2 + 2N(r l_p - r^2) = N r^2 \left(\frac{2 l_p}{r} - 1\right) \approx N r (2 l_p) \equiv L_c (2 l_p) \quad \text{eq. 30}$$

Riprendiamo ora la definizione di distanza testa-coda quadratica media sulla base dei segmenti equivalenti e della loro lunghezza (lunghezza di Kuhn) (eq. 31):

$$\overline{h^2}_0 = N_k r_k^2 = N_k r_k r_k = L_c r_k \quad \text{eq. 31}$$

Dal confronto tra le equazioni 40 e 41 si trova la relazione tra la lunghezza del segmento di Kuhn e la lunghezza di persistenza (eq. 32):

$$r_k = 2 l_p \quad \text{eq. 32}$$

Material	Persistence length (m)
Uncooked spaghetti	10^{18}
DNA	50×10^{-9}
Actin	18×10^{-6}
Microtubules	5200×10^{-6}

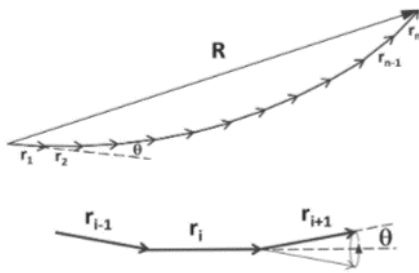
Table 6.4 Persistence lengths of biological polymers

Polymer	Persistence length
DNA	50 nm
Actin	15 μm
Microtubule	6 mm

Material	Persistence Length (μm)
Silk	0.0004
Titin	0.0007–0.04
Hyaluronan	0.0045
Collagen	0.0112–0.057
Projectin	0.030
Mucins	0.036
Kettin	0.045
DNA	0.053
Intermediate filaments	1
Cofilactin	2.2
Actin	9.0–17.7
Nanotubes	17–32
Flagellar filaments	2.4–41.1
Thin filaments	44–121
Thick filaments	27–1742

Worm-like chain

Il modello della worm-like chain è un'estensione del modello della catena liberamente snodata (random-flight chain). E' stato proposto da Kratky e Porod (1949) con il proposito di interpretare e dati sperimentali di diffusione di raggi X a basso angolo per i polimeri biologici. E' ben noto che i polimeri biologici come le proteine, i polisaccaridi e il DNA presentano catene abbastanza rigide. Il modello worm-like chain è simile a quello della catena liberamente rotante. Infatti, la worm-like chain consiste di N legami di lunghezza fissa, r , legati tra loro con un angolo di legame θ (il suo complementare sarà ζ). Tutte le lunghezze di legame e gli angoli di legame sono uguali. La catena può ruotare liberamente attorno ad ogni singolo legame. Il modello wormlike chain prevede la catena polimerica come una catena che curva continuamente, a differenza della catena liberamente snodata che è frastagliata. La direzione della curvatura è assunta essere casuale.



Le variazioni casuali della traiettoria della catena sono permesse assumendo che i legami sono liberamente rotanti. Il valore medio della proiezione della distanza testa-coda, ρ , lungo la direzione del primo legame è (eq. 33):

$$\rho = r \sum_{k=0}^{N-1} (\cos \zeta)^k \quad \text{eq. 33}$$

Per una catena infinitamente lunga, $N \rightarrow \infty$ e $\rho \rightarrow l_p$ (lunghezza di persistenza). Inoltre, la sommatoria dell'equazione 33 converge al valore $(1 - \cos \zeta)^{-1}$. In questo modo si ottiene (eq. 34):

$$l_p = \frac{r}{(1 - \cos \zeta)} \quad \text{eq. 34}$$

Riprendendo l'eq. 33, consideriamo che il valore r diventi sempre più piccolo, in questo modo la lunghezza di persistenza l_p e la lunghezza al contorno (L_c) sono mantenute costanti al loro valore. Quindi, quando r diminuisce, la variazione della traiettoria della catena ad ogni legame diventa sempre più piccola. Questo vuol dire che ζ diventa sempre più piccolo e il termine $(1 - \cos \zeta)$ tende a zero. Partendo dall'equazione 34, possiamo scrivere che (eq. 35):

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{r}{(1 - \cos \zeta)} \right] = \frac{r}{[-\ln(\cos \zeta)]} = l_p \quad \text{eq. 35}$$

In questo caso abbiamo usato l'approssimazione $\ln x \cong x - 1$ per $x \cong 1$. Questa operazione converte la catena in una che continuamente curva, con la direzione di curvatura che in ogni punto è casuale. L'equazione 35 definisce r e $\cos \zeta$ in modo che:

$$\cos \zeta = e^{-\frac{r}{l_p}}$$

In questo modo, a partire dell'equazione 33 si ottiene (eq. 36):

$$\rho = r \sum_{k=0}^{N-1} e^{-\frac{kr}{l_p}} \quad \text{eq. 36}$$

Dal momento che r diventa sempre più piccolo, la somma può essere sostituita da un integrale in cui, per valore elevati di N , il termine $N-1$ può essere sostituito da N . Definiamo inoltre il prodotto $L = k r$ come una variabile continua (eq. 37):

$$\rho = r \int_0^N e^{-\frac{kr}{l_p}} dk = \int_0^{L_c} e^{-\frac{L}{l_p}} dL = l_p \left(1 - e^{-\frac{L_c}{l_p}} \right) \quad \text{eq. 37}$$

Dove è stata utilizzata la relazione $dL = r dk$.

Si può dimostrare che (eq. 40):

$$\overline{h^2}_0 = 2 l_p \int_0^{L_c} \left(1 - e^{-\frac{L_c}{l_p}} \right) dL_c \quad \text{eq. 40}$$

Consideriamo ora due casi estremi. Se L_c è un valore grande ($L_c \gg l_p$), allora (eq. 41):

$$\left(1 - e^{-\frac{L_c}{l_p}} \right) \rightarrow 0$$

$$\overline{h^2}_0 = 2 l_p \int_0^{L_c} dL_c = 2 l_p L_c = N_k^2 r_k \quad \text{eq. 41}$$

Quindi se L_c è grande, la catena worm-like si comporta come una catena liberamente snodata.

Consideriamo ora il caso in cui L_c è un valore piccolo ($L_c < l_p$) (eq. 42).

$$\left(1 - e^{-\frac{L_c}{l_p}} \right) \rightarrow \frac{L_c}{l_p}$$

$$\overline{h^2}_0 = 2 l_p \int_0^{L_c} \frac{L_c}{l_p} dL_c = L_c^2 \quad \text{eq. 42}$$

In questo caso la worm-like chain si comporta come un bastone rigido.

Quindi l'estensione e il comportamento della catena vermiforme dipende dalla lunghezza della stessa. Anche se una catena è rigida, quando le dimensioni sono elevate si ripiega e si comporta come un coil.

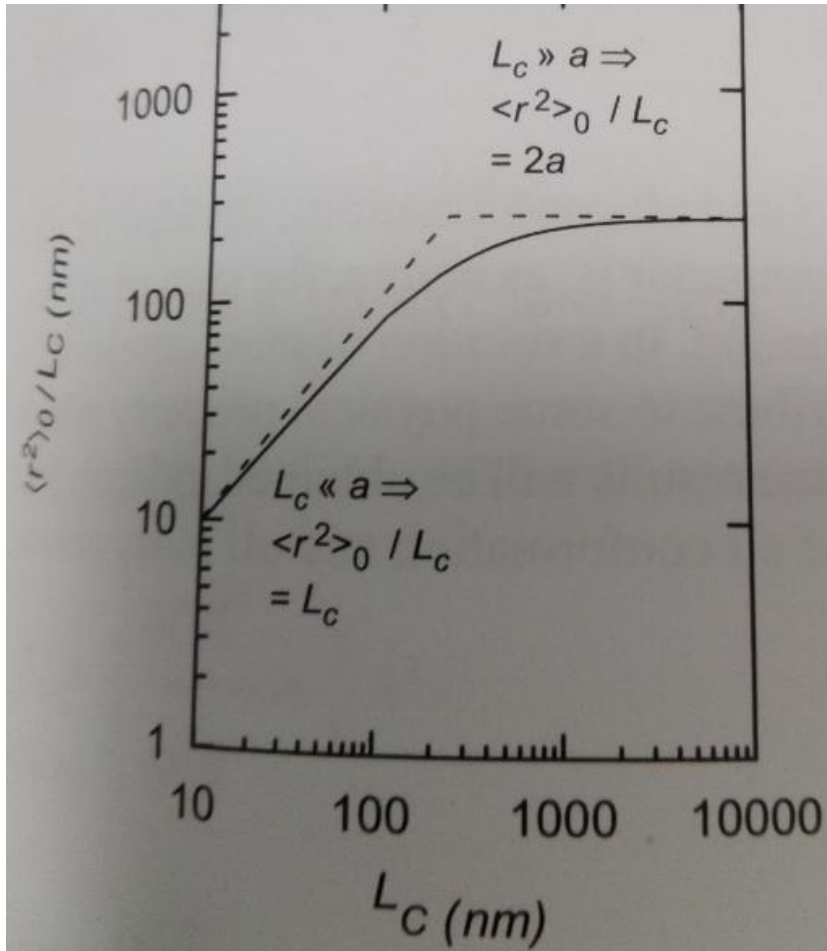
Quindi, catene corte si comportano come bastoni rigidi se L_c è piccola. Se L_c aumenta, allora $\overline{h^2}_0 < L_c^2$ dal momento che l'effetto di curvatura diventa manifesto. A valori molto alti di L_c , si ha che

$$\overline{h^2}_0 / L_c^2 = 2 l_p / L_c$$

cioè la deviazione della distanza testa-coda quadratica media imperturbata dal valore atteso per il bastone rigido è determinato dal rapporto tra la lunghezza di persistenza e la lunghezza al contorno.

Il modello di Kratly-Porod descrive la transizione dal gomito statistico al bastone rigido e converge a questi due per valori limite. DNA a doppia elica e xantano, polimeri molto rigidi, si

comportano come gomitoli statistici per valori del peso molecolari molto elevati ($M > 10^6 - 10^9$) mentre si comportano come bastoni rigidi per masse molari più piccole.



Dipendenza del rapporto tra distanza testa-coda quadratica media e lunghezza al contorno dalla lunghezza al contorno.

Dimensioni reali delle catene polimeriche

Gli effetti di volume escluso possono portare ad una variazione delle dimensioni medie della catena reale. In particolare:

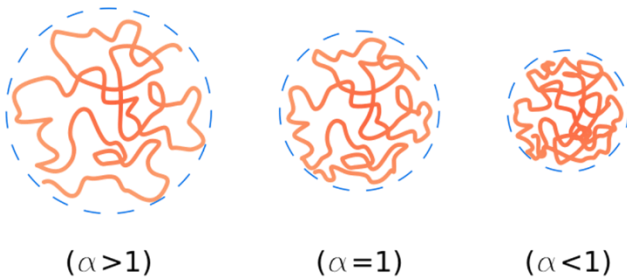
$$\overline{h^2} \neq \overline{h^2}_0$$

Per tenere in considerazione questa variazione, introduco un parametro che chiamo fattore di espansione, α , dove:

$$\overline{h^2} = \alpha^2 \overline{h^2}_0$$

α può assumere i seguenti valori:

- $\alpha = 1$. Sono nelle condizioni imperturbate, il volume escluso è azzerato. Le dimensioni della catena sono quelle imperturbate. Questo accade quando le interazioni tra segmenti del polimero sono equivalenti alle interazioni tra segmenti e solvente. Dipende dal polimero e dal solvente ma anche dalla temperatura. Quando mi trovo in queste condizioni le definisco condizioni theta (solvente theta, temperatura theta).
- $\alpha > 1$. Le interazioni tra segmenti e solvente sono più favorevoli delle interazioni tra segmenti del polimero. La catena polimerica si espande circondandosi di solvente. In questo caso il solvente è chiamato buon solvente.
- $\alpha < 1$. Le interazioni tra segmenti del polimero sono più favorevoli delle interazioni tra segmenti e solvente. La catena polimerica si compatta escludendo il solvente. In questo caso il solvente è chiamato cattivo solvente.



Dipendenza del raggio di girazione e della distanza tesa coda dalla massa molare

a) Sfera rigida

Determiniamo il raggio di girazione e la sua relazione con la massa per una sfera rigida. Consideriamo una sfera rigida, indeformabile di raggio R e massa M (distribuita uniformemente). Per trovare il suo raggio di girazione dobbiamo risolvere la seguente espressione:

$$\overline{R_g}^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \quad \text{eq. 1B}$$

Dovremo procedere trasformando le sommatorie in integrali. Calcoliamo la massa infinitesima di un elemento di volume infinitesimo della sfera:

$$dm = \frac{dV}{V} M = \rho dV = \rho 4\pi r^2 dr$$

Calcoliamo ora il numeratore dell'equazione 1B:

$$\sum_i m_i r_i^2 = \int_0^R \rho 4\pi r^4 dr = \frac{4}{5} \rho \pi r^5 \Big|_0^R = \frac{4}{5} \rho \pi R^5 \quad \text{eq. 3B}$$

Calcoliamo ora il denominatore dell'equazione 1B:

$$\sum_i m_i = \int_0^R \rho 4\pi r^2 dr = \frac{4}{3} \rho \pi r^3 \Big|_0^R = \frac{4}{3} \rho \pi R^3 \quad \text{eq. 4B}$$

Combinando i vari termini dell'equazione 1B, otteniamo la seguente espressione per il raggio di girazione della sfera rigida:

$$\overline{R_g}^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad \text{eq. 5B}$$

Cerchiamo ora la relazione tra il raggio di girazione e la massa della sfera. Possiamo scrivere che:

$$M = \rho V \propto R^3 \propto (R^2)^{\frac{3}{2}} \propto (\overline{R_g}^2)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow (\overline{R_g}^2) \propto M^{\frac{2}{3}} \quad \text{eq. 6B}$$

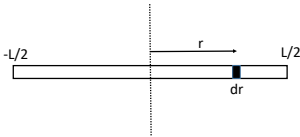
Quindi

$$(\overline{R_g}) \propto M^{\frac{1}{3}}$$

b) Bastone rigido

La derivazione è simile a quella della sfera rigida.

Consideriamo che il bastone rigido abbia il suo centro di massa all'origine degli assi. Consideriamo una sezione dr ad una distanza r dall'origine degli assi.



Calcoliamo la massa infinitesima di un elemento di volume infinitesimo del bastone rigido (eq. 9B):

$$dm = \frac{dr}{L} M \quad \text{eq. 9B}$$

Calcoliamo ora il numeratore dell'equazione 8B (eq. 10B):

$$\sum_i m_i r_i^2 = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{M}{L} r^2 dr = \frac{M}{3L} r^3 \Big|_{-L/2}^{L/2} = \frac{ML^2}{12} \quad \text{eq. 10B}$$

Calcoliamo ora il denominatore dell'equazione 8B (eq. 11B):

$$\sum_i m_i = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{M}{L} dr = \frac{M}{L} r \Big|_{-L/2}^{L/2} = M \quad \text{eq. 11B}$$

Combinando i vari termini dell'equazione 8B, otteniamo la seguente espressione per il raggio di girazione della sfera rigida (eq. 12B):

$$\overline{R_g}^2 = \frac{L^2}{12} \quad \text{eq. 12B}$$

Quindi:

$$\overline{R_g}^2 \propto M^2 \Rightarrow \overline{R_g} \propto M$$

Sostanzialmente, il risultato che si ottiene è il seguente:

$$\left(\overline{R_g^2}\right) \propto M^2$$

c) Catena liberamente snodata

Dal trattamento statistico precedentemente riportato, possiamo derivare la seguente relazione tra il la distanza testa-coda e la massa molare per il gomito statistico in condizioni imperturbate:

$$\overline{h^2}_0 \propto N \propto M$$

Vista la relazione tra distanza testa-coda e il raggio di girazione, possiamo concludere che:

$$\overline{R_g^2}_0 \propto N \propto M \quad \text{da cui} \quad \overline{R_g}_0 \propto M^{0.5}$$

Per il gomito statistico in condizioni perturbate, devo considerare la dipendenza del fattore di espansione α dalla massa molare che da analisi teoriche risulta:

$$\alpha \propto M^{0 \div 0.1}$$

Il raggio di girazione diventa quindi

$$\overline{R_g} \propto M^{0.5 \div 0.6}$$

Worm-like chains (gomitoli semi-rigidi)

Nel caso dei gomitoli semi-rigidi (tipico dei biopolimeri), a seconda del peso molecolare possiamo ottenere una dipendenza dalla massa molare più simile a quella di un gomito statistico o di un bastone rigido. Abbiamo quindi un range di correlazione tra raggio di girazione e massa molare che dipende dalle caratteristiche intrinseche del polimero ma anche dal numero di residui. In termini generali possiamo scrivere:

$$\overline{R_g} \propto M^{0.6 \div 0.99}$$

Coil collassati (gomitoli in cattivo solvente) e catene ramificate

In questo caso la dipendenza è intermedia tra quella del gomito statistico in condizioni imperturbate e la sfera compatta:

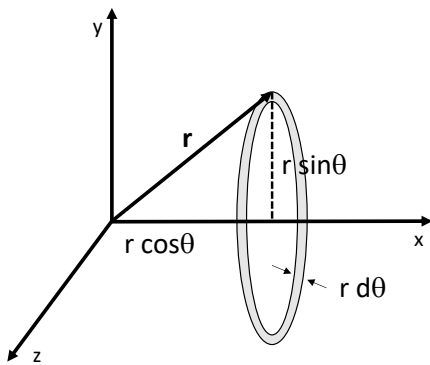
$$\overline{R_g} \propto M^{0.33 \div 0.5}$$

Calcolo della distribuzione delle distanze testa-coda

Siamo interessati alla valutazione della distribuzione del valore della distanza testa-coda di una catena polimerica. Questo equivale ad avere contezza di quante catene, numericamente, abbiano un

determinato valore della distanza testa-coda. Per iniziare, definiremo la catena polimerica in uno spazio cartesiano e andremo a considerare la proiezione del legame su ciascun asse cartesiano. La proiezione di ogni legame potrà avere segno positivo o negativo seguendo la statistica della catena liberamente snodata.

Consideriamo la proiezione del legame di lunghezza r sull'asse x di un piano cartesiano. Il valore medio della proiezione sull'asse x del vettore $\overline{r_x^2}$ è uguale a $r^2 \overline{\cos^2 \theta}$ dove θ è l'angolo tra il vettore di legame e l'asse considerato. Il termine $\overline{\cos^2 \theta}$ si calcola facilmente considerando che, supponendo di utilizzare il modello della catena liberamente snodata, tutte le direzioni del vettore sono ugualmente probabili. In questo caso, il numero di vettori tra θ e $\theta+d\theta$ è determinato dall'area dell'anello ottenuto considerando la rotazione del vettore di legame attorno all'asse x .



La superficie dell'anello è $2\pi r^2 \sin(\theta)d\theta$.² Il numero di proiezioni tra θ e $d\theta$ sarà quindi proporzionale a $2\pi r^2 \sin\theta$. La lunghezza media della proiezione del vettore di legame sull'asse x la possiamo esprimere come (eq. 43)³:

$$\overline{r_x^2} = \frac{\int_0^\pi r^2 \cos^2 \theta (2\pi r^2 \sin \theta) d\theta}{\int_0^\pi 2\pi r^2 \sin \theta d\theta} = \frac{r^2}{3} \quad \text{eq. 43}$$

Il valore medio della proiezione sull'asse delle x è quindi $r/\sqrt{3}$. Assumiamo ora che i passi medi $r/\sqrt{3}$ lungo un determinato asse possono avvenire in direzione positiva (N_+) o negativa (N_-) in maniera casuale. Se ci sono N passi (che corrispondono a N legami), la distanza percorsa sull'asse x è (eq. 44):

$$x = (N_+ - N_-) \frac{r}{\sqrt{e}} \quad \text{eq. 44}$$

² $A_r = A(R + dR) - A(R) = \pi(R + dR)^2 - \pi R^2 = \pi R^2 + 2\pi R dR + \pi(dR)^2 - \pi R^2 = 2\pi R dR + \pi(dR)^2 \cong 2\pi R dR$

Si considera infatti che, essendo un infinitesimo, $(dR)^2 \cong 0$.

Nel caso specifico, $R = r \sin \theta$ e $dR = r \sin d\theta \cong r d\theta$

Quindi

$A_r = 2\pi R dR = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$

³ $\int_0^\pi r^2 \cos^2 \theta 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 2\pi r^4 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2\pi r^4 \left| -\frac{\cos^3 \theta}{3} \right|_0^\pi = \frac{4}{3} \pi r^4$
 $\int_0^\pi 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 2\pi r^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2\pi r^2 \left| -\cos \theta \right|_0^\pi = 4\pi r^2$

dove N_+ e N_- sono il numero di passi nella direzione positiva e negativa, rispettivamente. Complessivamente, $N = N_+ + N_-$. La probabilità di avere N_+ passi nella direzione positiva e N_- passi nella direzione negativa è $W(N_+, N_-, N)$ (eq. 45):

$$W(N_+, N_-, N) \propto \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad \text{eq. 45}$$

Si può dimostrare che (eq. 50):

$$W(M, N) \propto e^{-\frac{M^2}{2N}} \quad \text{eq. 50}$$

L'equazione 50 è la distribuzione gaussiana che descrive l'eccesso di passi positivi rispetto a quelli negativi, o vice versa.

Per trasformare $W(M, N)$ in $W(x, N)$, possiamo notare che:

$$M^2 = \frac{3x^2}{r^2}$$

$W(x, N)$ è la probabilità per intervallo unitario di distanza che x assuma un valore tra x e $x+dx$.

$W(M, N)$ è la probabilità che $N_+ - N_- = M$, un intero positivo.

Posso ora convertire $W(M, N)$ in $W(x, N)$ che mi rappresenta la probabilità che la catena cada in un punto $x+dx$ dell'asse x .

$$W(x, N) \propto e^{-\frac{3x^2}{2Nr^2}} \quad \text{eq. 51}$$

Espressioni equivalenti all'eq. 51 possono essere ottenute per $W(y, N)$ e $W(z, N)$. Possiamo assumere (per piccole distanze) $W(x, y, z) dx dy dz$, cioè la probabilità che x cada tra x e $x+dx$, che y cada tra y e $y+dy$ e che z cada tra z e $z+dz$, come il prodotto delle probabilità indipendenti $W(x, N) dx$, $W(y, N) dy$ e $W(z, N) dz$ (eq. 52):

$$W(x, y, z) dx dy dz \propto e^{-\beta^2 h^2 dx dy dz} \quad \text{eq. 52}$$

dove

$$\beta = \left(\frac{3}{2Nr^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

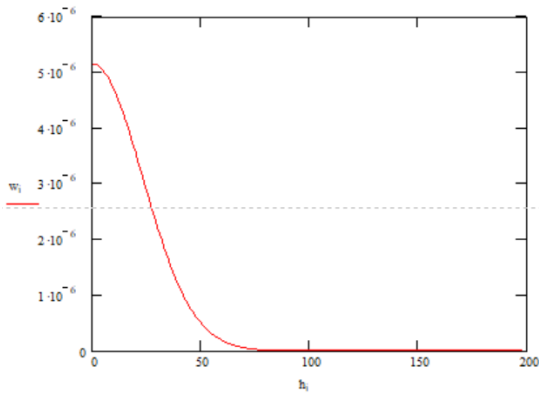
e

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Ci sono due tipi di distribuzione che possono essere basate sull'eq. 52. Se supponiamo che una delle estremità del polimero giaccia all'origine degli assi cartesiani, allora l'eq. 52 fornisce la probabilità che il vettore \mathbf{h} distanza testa-coda cada nell'elemento di volume $dx dy dz$. In questo caso, ovviamente, la massima densità di conformazione ricade vicino all'origine. Infatti, quando

$$h = \beta^{-1} = \sqrt{\left(\frac{2}{3} \right)} Nr^2$$

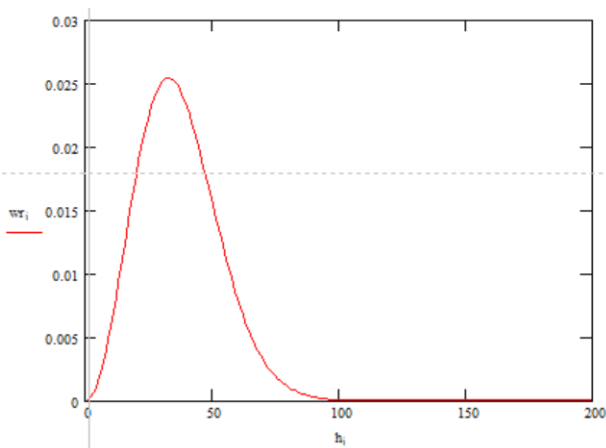
che è meno della metà dell'estensione massima, $W(x, y, z)$ è già decaduto a e^{-1} del suo valore massimo. La distribuzione di $W(x, y, z)$ contro h è la seguente:



Un secondo tipo di distribuzione è chiamata funzione di distribuzione radiale $W(h)dh$, che rappresenta la probabilità di avere una distanza testa-coda compresa tra h e $h+dh$ a prescindere dalla direzione. Questo prevede di calcolare la probabilità in tutti gli elementi di volume $dx dy dz$ che si trovano ad una distanza h dall'origine. Tutti questi elementi di volume si trovano nel volume di una calotta sferica di raggio h e spessore dh , cioè $4\pi h^2 dh$. Quindi, la funzione di distribuzione radiale è (eq. 53):

$$W(h)dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh \quad \text{eq. 53}$$

In questo caso, la funzione di distribuzione non ha il suo picco all'origine degli assi, ma presenta un picco appena al di sotto del valor medio della distanza testa-coda $(\overline{h^2})^{1/2}$. Il motivo per cui $W(h)$ non presenta un picco all'origine, come $W(x,y,z)$, è che la calotta sferica di raggio r presenta un volume maggiore all'aumentare di r , seguendo $4\pi h^2 dh$. Questo compensa la funzione decrescente $e^{-\beta^2 h^2}$.



La funzione di distribuzione dell'eq. 53 può essere utilizzata per calcolare la distanza testa-coda quadratica media (eq. 54):

$$\overline{h^2}_0 = \frac{\int_0^\infty h^2 W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr} \quad \text{eq. 54}$$

Si può notare che l'integrale di normalizzazione nel denominatore equivale a 1, quindi la funzione di distribuzione è normalizzata. Dall'equazione 54 otteniamo (eq. 55):

$$\overline{h^2}_0 = Nr^2 \quad \text{eq. 55}$$

Le funzioni di distribuzione Gaussiana sono piuttosto larghe. Tuttavia questo dipende dalle assunzioni fatte ed un trattamento più completo restringe le possibilità conformazionali (non riportato).

La distribuzione gaussiana viene largamente utilizzata per descrivere la distanza testa coda nei polimeri naturali. Tuttavia, in alcuni casi (polimeri abbastanza rigidi, L_c non molto elevata) si considera una correzione della distribuzione utilizzando la cosiddetta funzione di Langevin (Langevin function) (eq. 56):

$$\mathcal{L}(\beta) = \frac{h}{N_k r_k} \coth(\beta) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \quad \text{eq. 56}^4$$

In questo caso, la funzione di distribuzione della distanza testa-coda diventa (eq. 57):

$$W(r) = A \frac{\beta}{r_k} \left(\frac{\sinh \beta}{\beta}\right)^n e^{-\frac{\beta h}{r_k}} \quad \text{eq. 57}^5$$

⁴ \coth è la funzione cotangente iperbolica

$$\coth = \frac{\cosh}{\sinh} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

⁵ \sinh è funzione seno iperbolica

$$\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$