

223. Äussere Abmessung einer statistisch geknäuelten Fadenmolekel in beliebiger Richtung

von Hans Kuhn.

(31. VIII. 48.)

Bei der Betrachtung des hydrodynamischen Verhaltens von Fadenmolekülen hat sich die Frage nach der Maximalabmessung eines statistischen Knäuels in beliebiger Richtung ergeben, etwa in der x -Richtung eines Koordinatensystems. Wir verstehen darunter den Wert X , um welchen sich die x -Koordinaten der beiden in der x -Richtung am weitesten auseinanderliegenden Fadenelemente unterscheiden (Fig. 1). Beziehungen für den Mittelwert \bar{X} sowie für die Häufigkeitsverteilungsfunktion $W(X)$ verschiedener Werte des Parameters X sind vor einiger Zeit mitgeteilt¹⁾ und in mehreren Arbeiten benutzt worden²⁾. Im folgenden soll der Weg, welcher zu den besagten Beziehungen geführt hat, genauer beschrieben werden.

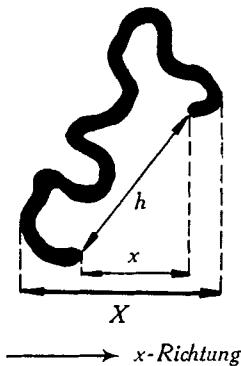


Fig. 1.

Maximalabmessung X des Knäuels in der x -Richtung; Abstand h zwischen den beiden Fadenendpunkten; Projektion x , welche die Strecke h auf die x -Achse wirft. Im Mittel ist X doppelt so gross wie x und gleich gross wie h .

In Abschnitt 1 behandeln wir ein vorbereitendes Problem, nämlich die Frage nach der Wahrscheinlichkeit, mit welcher sich eine Fadenmolekül, der ein grosses Volumen zur Verfügung steht, in einem abgegrenzten Teilstück dieses Volumens befindet. In Ab-

¹⁾ H. Kuhn, Exper. I, 28 (1945).

²⁾ H. Kuhn, Habilitationsschrift Basel 1946; W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. 30, 1233 (1947); H. Kuhn, Proceedings of the International Rheological Congress, Holland, 1948 (im Erscheinen); H. Kuhn und W. Kuhn, J. Polymer. Sci. (im Druck).

schnitt 2 benützen wir die Lösung dieses Problems zur Beantwortung der eingangs betrachteten Frage nach der Häufigkeit des Auftretens bestimmter Werte des Parameters X .

1. Wahrscheinlichkeit P_α , mit welcher sich eine Fadenmolekel im Teilvolumen v_α befindet, welches durch zwei im Abstande α voneinander befindliche parallele Ebenen abgegrenzt ist.

a) Realisierungszustände der Fadenmolekel.

Betrachten wir eine aus N statistischen Fadenelementen der Länge A bestehende Fadenmolekel. Sie soll sich in einem Raume v_β befinden, welcher durch zwei voneinander weit entfernte, parallele und senkrecht zur x -Achse eines gegebenen Koordinatensystems stehende Wände w_1 und w_2 begrenzt und im übrigen beliebig ausgedehnt ist (Fig. 2). Die Wand w_1 schneide die x -Achse an der Stelle $x = 0$ und die Wand w_2 an der Stelle $x = \beta$.

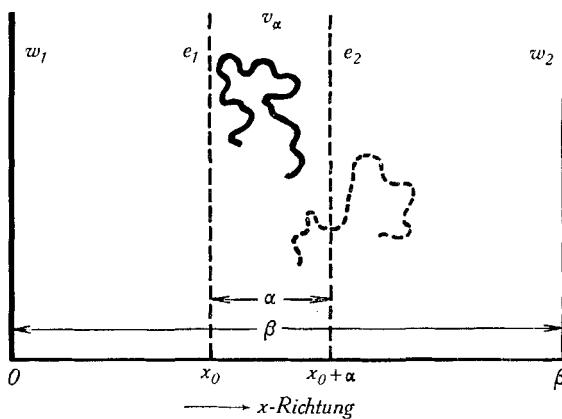


Fig. 2.

Innerhalb des Gesamtvolumens v_β (welches durch die parallelen Wände w_1 und w_2 begrenzt ist) ist ein Teilvolumen v_α durch die Ebenen e_1 und e_2 abgegrenzt. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit P_α dafür, dass der Knäuel vollständig in das Teilvolumen v_α hineinfällt.

Innerhalb des Volumens v_β grenzen wir ein Teilvolumen v_α durch die Ebenen e_1 und e_2 ab, welche (wie die Wände w_1 und w_2) senkrecht zur x -Achse stehen und dieselbe in den Punkten x_0 und $x_0 + \alpha$ schneiden (Fig. 2).

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit P_α dafür, dass sich die Fadenmolekel mit all ihren Teilen im Teilvolumen v_α befindet.

Solange der Abstand α der Ebenen e_1 und e_2 gross ist gegen den Durchmesser des Knäuels, darf das Knäuel als punktförmig be-

trachtet werden, und die Wahrscheinlichkeit P_α ist dann gleich dem Verhältnis des Teilvolumens v_α zum Gesamtvolume v_β und daher gleich

$$P_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\beta} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (1)$$

Ist dagegen der Abstand α nicht gross gegen den Knäueldurchmesser, so ist die Wahrscheinlichkeit P_α kleiner als gemäss (1). Fällt nämlich der Anfangspunkt des Molekelfadens in das Teilvolumen v_α hinein (was mit der Wahrscheinlichkeit (1) eintritt), so ist nicht gesagt, dass sämtliche Punkte des Fadens, z. B. der Endpunkt, ebenfalls in das Teilvolumen v_α hineinfallen. Vielmehr wird diese zusätzliche Bedingung nur für ausgewählte Konstellationen der Molekel erfüllt sein (z. B. für die in Fig. 2 durch eine ausgezogene, nicht aber für die durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnete Konstellation).

Um die Wahrscheinlichkeit P_α in diesem allgemeineren Fall angeben zu können, nehmen wir wie in der grundlegenden Arbeit von W. Kuhn¹⁾ an, dass beim Durchlaufen eines statistischen Faden-elements stets eine Fortschreitung in der x -Richtung vom Betrage

$$A_x = \frac{A}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

entweder im positiven oder negativen Richtungssinn erzielt werde und dass jedes der beiden Ereignisse (Fortschreiten um den Betrag A_x in positiver bzw. negativer Richtung) gleich wahrscheinlich sei, unabhängig vom Richtungssinn der vorangehenden Schritte.

Wir denken uns weiter den durch die Wände w_1 und w_2 abgegrenzten Teil der x -Achse in eine beliebige, aber grosse Anzahl $\beta/\Delta x$ Abschnitte der Länge Δx eingeteilt, und durch alle Punkte, in welchen aufeinanderfolgende Abschnitte aneinandergrenzen, senkrecht zur x -Achse stehende Ebenen gelegt. Dadurch zerfällt das Gesamtvolume v_β in $\beta/\Delta x$ scheibenförmige Zellen der Dicke Δx und das Teilvolume v_α in $\alpha/\Delta x$ solcher Zellen. Vom Punkte $x = 0$ ausgehend, numerieren wir diese Zellen fortlaufend. Ein Punkt mit der x -Koordinate x_1 fällt dann beispielsweise in die Zelle Nummer $x_1/\Delta x$.

Ebenso versehen wir Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel sowie alle Verknüpfungspunkte von statistischen Fadenelementen mit Nummern. Dem Molekelanfangspunkt geben wir die Nummer 0, dem Verknüpfungspunkt des ersten mit dem zweiten Fadenelement die Nummer 1, dem Verknüpfungspunkt des zweiten mit dem dritten Fadenelement die Nummer 2 usw. Punkt Nummer $N - 1$ ist der Verknüpfungspunkt des zweitletzten mit dem letzten Fadenelement und Punkt Nummer N schliesslich der Molekelendpunkt.

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. 68, 2 (1934).

Wir betrachten einen bestimmten Realisierungszustand der Moleköl dann als festgelegt, wenn wir angeben können, in welche der scheibenförmigen Zellen (in die das Volumen v_β eingeteilt wurde) alle Punkte Nummer 0 bis N fallen.

Jeder der so festgelegten Realisierungszustände ist a priori gleich wahrscheinlich. Denn wir können jeden dieser Zustände dadurch entstanden denken, dass wir erstens durch ein Zufallsverfahren die Nummer der Zelle wählen, in welche der Molekelanfangspunkt (Nummer 0) fallen soll, und dass wir dann N-mal nacheinander etwa durch Würfeln festsetzen, ob der nächste Schritt in positiver oder negativer Richtung zu erfolgen hat. (Wir können etwa festsetzen, dass beim Fallen einer geraden Augenzahl in der negativen, beim Fallen einer ungeraden Augenzahl in der positiven x-Richtung um den Betrag A_x vorzurücken ist.)

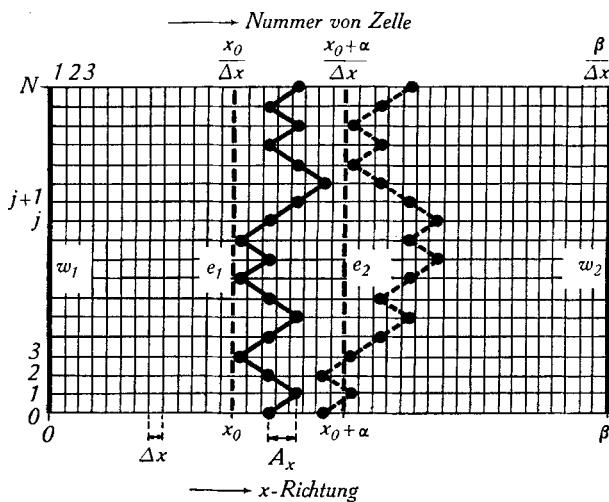


Fig. 3.

Darstellung des Zustandes einer Moleköl.

Ordinate: Nummern 0 bis N der Verknüpfungspunkte aufeinanderfolgender statistischer Fadenelemente. (Es ist Punkt 0 der Molekelanfangspunkt, Punkt 1 der Verknüpfungspunkt des ersten mit dem zweiten statistischen Element, Punkt 2 derjenige des zweiten mit dem dritten Element usw.). Absisse: x-Koordinatenwerte der Punkte 0 bis N, bzw. Nummern der Zellen, in welche diese Punkte fallen.

In Fig. 3 sind verschiedene derart gekennzeichnete (a priori gleich wahrscheinliche) Realisierungszustände der Fadenmoleköl graphisch dargestellt. In der Ordinatenrichtung sind die Nummern 0 bis N der Verknüpfungspunkte aufeinanderfolgender Fadenelemente aufgetragen; einem Fortschreiten entlang der Ordinate entspricht also ein Fortschreiten entlang der Molekelkette vom Anfangspunkt Nummer 0 zum Endpunkt Nummer N. Die Abszissenwerte geben

die x -Koordinaten der Punkte Nummer 0 bis N, bzw. die Nummern der scheibenförmigen Intervalle wieder, in welche diese Punkte fallen. Die in Fig. 3 mit einer ausgezogenen Linie verbundenen Punkte stellen eine Realisierungsform der Moleköl innerhalb des Teilvolumens v_α dar; die mit einer gestrichelten Linie verbundenen Punkte stellen einen Zustand dar, in welchem nur ein Teil des Molekelfadens in das Volumen v_α fällt.

Wir suchen die Anzahl Z_α von Realisierungszuständen, welche die Moleköl innerhalb des Teilvolumens v_α annehmen kann; diese Anzahl Z_α werden wir vergleichen mit der totalen Zahl Z_β von Realisierungszuständen im Gesamtvolumen v_β . Die gesuchte Wahrscheinlichkeit P_α dafür, dass die Moleköl vollständig in das Teilvolumen v_α fällt, ist dann offenbar gleich

$$P_\alpha = \frac{Z_\alpha}{Z_\beta} \quad (3)$$

b) Ermittlung der Anzahl Z_α von Realisierungszuständen innerhalb des Volumens v_α .

Wir fragen vorerst nach der Gesamtzahl von Realisierungszuständen einer Moleköl, deren Anfangspunkt in ein herausgegriffenes Intervall des Gesamtvolumens v_β fällt; das Intervall soll von den Wänden w_1 und w_2 (Fig. 2) einen Abstand besitzen, welcher grösser ist als die Strecke NA_x .

Beim Fortschreiten entlang dem ersten statistischen Element (vom Punkt Nummer 0 nach Punkt Nummer 1) können wir uns entweder in positiver oder in negativer x -Richtung um die Strecke A_x bewegen; eine eingliedrige Moleköl, deren Anfangspunkt festgelegt ist, besitzt also zwei Realisierungszustände. Beim weiteren Fortschreiten von Punkt Nummer 1 nach Punkt Nummer 2 einer Fadenmoleköl haben wir wiederum die Wahl zwischen positiver und negativer Fortschreibungsrichtung; eine zweigliedrige Moleköl mit festgelegtem Anfangspunkt besitzt daher $2^2 = 4$ Realisierungsformen. Da sich die Verdoppelung der möglichen Realisierungsformen einer Fadenmoleköl beim Fortschreiten entlang der Kette mit jedem weiteren Schritt fortsetzt, erkennen wir, dass im Falle einer aus N statistischen Fadenelementen bestehenden Moleköl sich insgesamt 2^N Realisierungszustände ergeben.

Denken wir uns nun in jedes der (insgesamt $\alpha/\Delta X$) scheibenförmigen Intervalle, in welche wir das Teilvolumen v_α eingeteilt haben, die Anfangspunkte von je 2^N Fadenmolekölern gebracht.

Die eine Hälfte der Moleköl, deren Anfangspunkte in ein herausgegriffenes Intervall fallen, soll sich beim Fortschreiten vom Anfangspunkt Nummer 0 nach Punkt Nummer 1 in der positiven, die andere Hälfte in der negativen x -Richtung fortbewegen. Bei jedem weiteren

Schritt soll eine Aufteilung aller Molekülen, welche für die vorangegangenen Schritte denselben Weg benützen, in zwei Hälften vorgenommen werden, welche sich in positiver bzw. in negativer x -Richtung weiterbewegen. Führen wir diesen Prozess bis zum Erreichen der Molekelpunkte (Punkte Nummer N) durch, so stellt jede der erhaltenen $(\alpha/\Delta x) \cdot 2^N$ Realisierungsformen einen von den übrigen Formen verschiedenen Realisierungszustand dar. Die Gesamtheit dieser Zustände bildet die Summe der möglichen Realisierungszustände, welche eine Molekel besitzen kann, deren Anfangspunkt in das Teilvolumen v_α fällt.

Um von den betrachteten Zuständen die Z_α Realisierungszustände herauszugreifen, in welchen neben dem Anfangspunkt sämtliche Fadenteile in das Volumen v_α fallen, schreiten wir, von den Anfangspunkten Nummer 0 sämtlicher $(\alpha/\Delta x) \cdot 2^N$ Molekülen beginnend, gleichzeitig jedem Faden entlang über die Punkte 1, 2, ... nach den Endpunkten Nummer N der Moleküle. Wir setzen dabei fest, dass jede Molekel, welche bei dem beschriebenen Prozess die Grenzebene e_1 oder e_2 des Volumens v_α (Fig. 2 und 3) durchschreitet, bei allen nachfolgenden Schritten nicht mehr gezählt wird. (Eine Molekel beispielsweise, welche nach dem j-ten Schritt die Ebene e_1 oder die Ebene e_2 zum erstenmal überschreitet, zählen wir bis zu diesem j-ten Schritt mit und dann nicht mehr.) Beim Fortschreiten entlang der Molekellketten scheiden wegen dieser Festsetzung fortwährend Moleküle aus; nach Erreichen der Molekelpunkte sind nur noch diejenigen Moleküle vorhanden, welche während ihres ganzen Weges das Volumen v_α nie verlassen haben und deren Anzahl Z_α gesucht ist.

Wir betrachten die Punkte Nummer $j + 1$ (welche beim Fortschreiten entlang der betrachteten Moleküle als Verknüpfungspunkte zwischen den $j + 1$ sten und den $j + 2$ ten Fadenelementen angetroffen werden) und fragen nach der Anzahl dieser Punkte, welche unter der eben getroffenen Festsetzung in einem an der Stelle x innerhalb des Teilvolumens v_α gelegenen Intervall (der Breite Δx) vorzufinden sind.

Die Anzahl $n_{j+1,x}$ dieser Punkte setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Ein erster Anteil $\frac{1}{2} n_{j,x+\Delta x}$ wird uns geliefert durch die Hälfte der Moleküle, deren Punkte Nummer j in das an der Stelle $x + \Delta x$ gelegene Intervall hineinfallen. Es findet nämlich nach unseren Voraussetzungen beim Fortschreiten von den Punkten Nummer j zu den Punkten Nummer $j + 1$ eine Aufspaltung der $n_{j,x+\Delta x}$ Moleküle, deren Punkte Nummer j in das an der Stelle $x + \Delta x$ gelegene Intervall hineinfallen, in zwei Hälften statt. Die eine Hälfte wandert in das an der Stelle x , die andere Hälfte in das an der Stelle $x + 2\Delta x$ gelegene Intervall.

Der zweite Anteil von Molekülen, deren Punkte Nummer $j + 1$ in das an der Stelle x gelegene Intervall fallen, ist aus analogen Gründen

wie der erste Anteil gleich $\frac{1}{2} n_{j,x-A_x}$, nämlich gleich der Hälfte der Molekülen, deren Punkte Nummer j in das an der Stelle $x - A_x$ gelegene Intervall hineinfallen. Insgesamt ist also:

$$n_{j+1,x} = \frac{1}{2} n_{j,x+A_x} + \frac{1}{2} n_{j,x-A_x} \quad (\text{für } x_0 < x < x_0 + \alpha) \quad (4)$$

Gleichung (4) gilt im Innern des Teilvolumens v_α ; in allen Intervallen ausserhalb v_α ist die Zahl der in ein Intervall hineinfallenden Molekelpunkte gleich Null, indem gemäss unserer Festsetzung eine Molekel nicht mehr gezählt wird, sobald sie die Grenzebenen e_1 oder e_2 überschritten hat.

Wir betrachten die Grösse A_x als klein gegen die Breite α des Teilvolumens v_α und die Zahl N der statistischen Fadenelemente als sehr gross gegen eins. Die Zahl $n_{j,x}$ der Punkte Nummer j , welche in das an der Stelle x gelegene Intervall fallen, darf dann als stetige Funktion von x und j aufgefasst werden. Es ergibt sich durch Reihenentwicklung:

$$\begin{aligned} n_{j,x+A_x} &= n_{j,x} + \frac{\partial n_{x,j}}{\partial x} A_x + \frac{\partial^2 n_{x,j}}{\partial x^2} \frac{A_x^2}{2} + \dots \\ n_{j,x-A_x} &= n_{j,x} - \frac{\partial n_{x,j}}{\partial x} A_x + \frac{\partial^2 n_{x,j}}{\partial x^2} \frac{A_x^2}{2} + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Durch Einführen von (5) in (4) folgt zunächst bei Vernachlässigung weiterer Glieder der Reihenentwicklung:

$$n_{j+1,x} - n_{j,x} = \frac{\partial^2 n_{j,x}}{\partial x^2} \frac{A_x^2}{2}$$

Darin ersetzen wir den Differenzenquotienten

$$\frac{n_{j+1,x} - n_{j,x}}{1}$$

durch den Differentialquotienten $\partial n_{j,x}/\partial j$ und erhalten¹⁾:

$$\frac{\partial n_{j,x}}{\partial j} = \frac{A_x^2}{2} \frac{\partial^2 n_{j,x}}{\partial x^2} \quad (6)$$

Wie erwähnt, ist ausserhalb des Volumens v_α die Zahl $n_{j,x}$ gleich Null; es gelten demgemäss die Randbedingungen:

$$n_{j,x=x_0} = 0 \quad (6a)$$

$$n_{j,x=x_0+\alpha} = 0 \quad (6b)$$

Ferner gilt als Anfangsbedingung die Beziehung

$$n_{j=0,x} = 2^N, \quad (\text{für } x_0 < x < x_0 + \alpha) \quad (6c)$$

welche der eingangs getroffenen Massnahme Rechnung trägt, wonach in jedes Intervall, welches in das Teilvolumen v_α hineinfällt, je 2^N Molekelanfangspunkte gelegt wurden.

¹⁾ Der Übergang von (4) nach (6) ist genau genommen nur zulässig unter der Annahme, dass N nach Unendlich und A_x gleichzeitig nach Null strebt, und zwar so, dass das Produkt NA_x^2 einen endlichen Wert beibehält.

Gleichung (6) stimmt mit der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

formal überein. Wir erhalten Gl. (6) aus Gl. (7), indem wir in der letzteren die Zeitvariable t durch j , die Diffusionskonstante D durch $A_x^2/2$ und die Konzentration c durch n ersetzen.

Das Problem der Lösung von Gl. (6) unter den Nebenbedingungen (6a, b, c) ist gleichwertig mit folgendem Diffusionsproblem: Eine Lösung von Teilchen der Diffusionskonstante D , welche zur Zeit $t = 0$ die gleichmässige Konzentration c_0 besitzt, befindet sich zwischen zwei im Abstande α voneinander entfernten, parallelen „klebrigen“ Wänden. Unter „klebrigen“ Wänden verstehen wir Wände von solcher Beschaffenheit, dass jedes Teilchen des gelösten Stoffes, welches eine Wand trifft, daran haften bleibt. Die Nebenbedingungen dieses Problems lauten analog zu (6a, b, c):

$$c_{t=0, x=x_0} = 0 \quad (7a)$$

$$c_{t=0, x=x_0+\alpha} = 0 \quad (7b)$$

$$c_{t=0, x} = c_0 \quad (\text{für } x_0 < x < x_0 + \alpha) \quad (7c)$$

Die Lösung von (7) unter den Bedingungen (7a, b, c) lautet¹⁾:

$$c_{t,x} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{4 c_0}{\pi (2v+1)} \sin \left[\frac{(2v+1)\pi}{\alpha} (x - x_0) \right] e^{-\frac{(2v+1)^2 \pi^2}{\alpha^2} t D} \quad (8)$$

(für $x_0 < x < x_0 + \alpha$)

Die Lösung von (6) unter den Bedingungen (6a, b, c) ergibt sich dadurch, dass in Gl. (8) t durch j , D durch $A_x^2/2$, c durch $n_{j,x}$ und c_0 durch 2^N ersetzt wird. Es folgt:

$$n_{j,x} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{4 \cdot 2^N}{\pi (2v+1)} \sin \left[\frac{(2v+1)\pi}{\alpha} (x - x_0) \right] e^{-\frac{(2v+1)^2 \pi^2}{\alpha^2} j \frac{A_x^2}{2}} \quad (9)$$

(für $x_0 < x < x_0 + \alpha$)

Die Verteilung der Endpunkte aller Fäden, welche nie die Ebenen e_1 oder e_2 passiert haben, erhalten wir, indem wir $j = N$ setzen. Es folgt aus (9):

$$n_{N,x} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{4 \cdot 2^N}{\pi (2v+1)} \sin \left[\frac{(2v+1)\pi}{\alpha} (x - x_0) \right] e^{-\frac{(2v+1)^2 \pi^2}{2 \alpha^2} N A_x^2} \quad (10)$$

Durch Summierung über alle (insgesamt α/A_x) Intervalle, in welche wir das Volumen v_α eingeteilt haben, ergibt sich die gesuchte Anzahl Z_α von Konstellationen innerhalb v_α . Indem wir die Summierung durch eine Integration ersetzen und dabei berücksichtigen, dass auf

¹⁾ Siehe beispielsweise: H. S. Carslaw, Mathematical Theory of the Conduction of Heat in Solids, Dover Publications, New York 1945.

das Integrationselement dx insgesamt $dx/\Delta x$ Intervalle (der Breite Δx) entfallen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} Z_\alpha &= \int_{x_0}^{x_0+\alpha} n_x, N \frac{dx}{\Delta x} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{4 \cdot 2^N}{\pi (2\nu+1)} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \frac{1}{\Delta x} \int_{x_0}^{x_0+\alpha} \sin \left[\frac{2\nu+1}{\alpha} \pi (x-x_0) \right] dx \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{4 \cdot 2^N}{\pi (2\nu+1)} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \cdot \frac{1}{\Delta x} \frac{2\alpha}{(2\nu+1)\pi} \\ &= \frac{8}{\pi^2} \frac{2^N \alpha}{\Delta x} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \end{aligned} \quad (11)$$

Die Zahl Z_β von Konstellationen innerhalb des Gesamtvolumens v_β ergibt sich aus (11), indem darin α durch β ersetzt wird. Man erhält:

$$Z_\beta = \frac{8}{\pi^2} \frac{2^N \beta}{\Delta x} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\beta^2} NA_x^2} \quad (12)$$

Da β als gross gegen NA_x und daher auch als gross gegen $\sqrt{NA_x^2}$ gewählt wurde, und da ferner gilt

$$\sum_0^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} = \frac{\pi^2}{8}$$

folgt aus (12) die triviale Beziehung:

$$Z_\beta = \frac{\beta}{\Delta x} \cdot 2^N \quad (13)$$

c) Wahrscheinlichkeiten P_α und p_α .

Durch Einsetzen von (11) und (13) in (3) ergibt sich schliesslich für die Wahrscheinlichkeit P_α , die Fadenmolekel mit all ihren Teilen innerhalb des Teilvolumens v_α anzutreffen, die Beziehung:

$$P_\alpha = \frac{\alpha}{\beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \quad (14)$$

In Fig. 4 ist die Grösse $p_\alpha = P_\alpha \cdot \beta/\alpha$ dargestellt in Abhängigkeit von der Breite α , genauer ausgedrückt: in Abhängigkeit vom Verhältnis α/\bar{X} der Breite α zur mittleren Maximalabmessung \bar{X} des Knäuels in der x -Richtung; dabei ist nach Abschnitt 2 (unten)

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{8}{\pi} NA_x^2}$$

Die Grösse p_α stellt die Wahrscheinlichkeit dar, dass eine Fadenmolekel, deren Anfangspunkt sich irgendwo innerhalb des Volumens v_α befindet, als Ganzes in das Volumen v_α hineinfällt. p_α nimmt zu mit wachsendem α und wird eins für sehr grosse Werte von α .

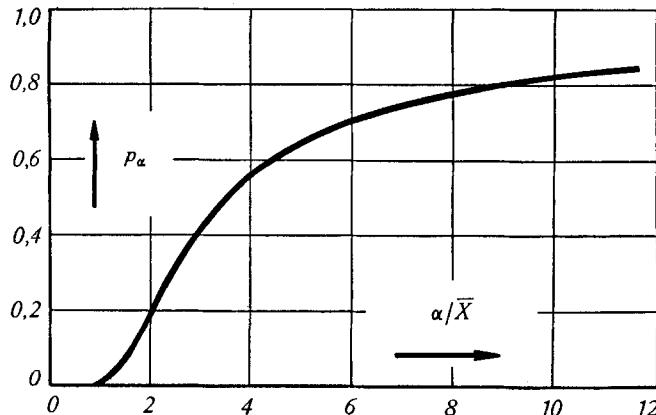


Fig. 4.

Ordinate: p_α (Wahrscheinlichkeit, mit welcher eine Fadenmolekel, deren Anfangspunkt irgendwo innerhalb des Teilvolumens v_α liegt, vollständig in dieses Teilvolumen fällt. Abszisse: α/\bar{X} (α Abstand der beiden Ebenen, welche das Teilvolumen v_α nach aussen hin abgrenzen; \bar{X} mittlere Abmessung des Knäuels in der x -Richtung).

Anmerkung: Auch die allgemeinere Frage nach der Wahrscheinlichkeit, eine Fadenmolekel innerhalb eines beliebig gestalteten Teilvolumens zu finden, kann auf Grund einer sinngemässen Erweiterung der obenstehenden Betrachtung beantwortet werden. Wir denken uns das Gesamtvolume in gleich grosse, würfelförmige Zellen eingeteilt und betrachten einen Realisierungszustand einer Fadenmolekel dann als festgelegt, wenn wir angeben können, in welche Zellen alle Verknüpfungspunkte Nummer 0 bis N von statistischen Fadenelementen fallen. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist dann gleich dem Quotienten aus der Zahl von so gekennzeichneten, a priori gleich wahrscheinlichen Realisierungszuständen, welche eine Fadenmolekel innerhalb des Teilvolumens annehmen kann, zur Gesamtzahl von Zuständen. Es lässt sich zeigen, dass die Frage nach der Zahl von Realisierungszuständen innerhalb des Teil- bzw. Gesamtvolume wiederum auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt werden kann. An die Stelle der Gleichung (6), welche der eindimensionalen Diffusionsgleichung (7) entspricht, tritt eine der dreidimensionalen Diffusionsgleichung entsprechende Beziehung; darin steht wiederum an Stelle der Zeit t die Variable j und an Stelle der Diffusionskonstanten D die Grösse $A_x^2/2 = A^2/6$. Die Frage nach der Zahl der Realisierungszustände einer Fadenmolekel in einem beliebig gestalteten Raum ist also formal gleichbedeutend mit dem Problem der Diffusion einer Substanz in einem von „klebrigen“ Wänden begrenzten, mit dem betrachteten kongruenten Raum.

2. Wahrscheinlichkeit $W(X) dX$ des Auftretens einer Maximalabmessung der Fadenmolekel in der x -Richtung, welche zwischen den Werten X und $X + dX$ liegt.

Im folgenden soll die Wahrscheinlichkeit P_α , mit welcher die Molekel im Teilvolumen v_α anzutreffen ist, unter der Voraussetzung berechnet werden, dass die Wahrscheinlichkeit $W(X) dX$ des Auftretens einer Maximalabmessung in der x -Richtung, welche zwischen den Werten X und $X + dX$ liegt, bekannt ist. Durch Gleichsetzen

des dabei sich ergebenden Ausdrucks für P_α mit (14) kann dann umgekehrt $W(X)dX$ ermittelt werden.

Zunächst ist die Wahrscheinlichkeit $P_{\alpha, X}$ mit welcher eine Molekkel, deren Maximalabmessung in der x-Richtung den Wert X besitzt und welche sich im Volumen v_β befindet, als Ganzes in das Teilvolumen v_α hineinfällt, offenbar gleich

$$P_{\alpha, X} = \frac{\alpha - X}{\beta - X} \quad (\text{für } X \leq \alpha) \quad (15)$$

Gleichung (15) gilt unter der Voraussetzung, dass X kleiner oder gleich α ist; für alle Werte von X , welche grösser als α sind, wird $P_{\alpha, X}$ gleich Null. Wie im vorangehenden Abschnitt setzen wir voraus, dass die Breite β gross gegen NA_x und daher auch gross gegen X sei. Es folgt dann an Stelle von (15):

$$P_{\alpha, X} = \frac{\alpha - X}{\beta} \quad (\text{für } X \leq \alpha) \quad (16)$$

Aus einer Anzahl G von Fadenmolekülen, welche sich im Gesamtvolumen v_β befinden, greifen wir nun den Bruchteil

$$dG = G \cdot W(X) dX$$

von Molekülen heraus, deren Maximalabmessung in der x-Richtung einen Wert besitzt, welcher zwischen den Grenzen X und $X + dX$ liegt. Gemäss (16) fallen von diesen Molekülen die Anzahl

$$dG_\alpha = \frac{\alpha - X}{\beta} dG = \frac{\alpha - X}{\beta} GW(X) dX \quad (\text{für } X \leq \alpha) \quad (17)$$

vollständig in das Teilvolumen v_α hinein. Die Zahl der insgesamt im Teilvolumen v_α als Ganzes befindlichen Molekülen ergibt sich durch Integration über alle Werte von X von Null bis α zu

$$G_\alpha = G \int_0^\alpha \frac{\alpha - X}{\beta} W(X) dX \quad (18)$$

(Die Integration ist bis zur oberen Grenze α durchzuführen, indem keine der Moleküle, deren Maximalabmessung in der x-Richtung grösser als α ist, mit allen Fadenteilen in das Partialvolumen v_α hineinfallen kann.)

Die Wahrscheinlichkeit P_α , mit welcher eine einzelne Molekkel als Ganzes im Teilvolumen v_α liegt, ist gleich der Anzahl G_α von Molekülen, welche als Ganzes in v_α liegen, geteilt durch die Gesamtheit G von Molekülen, also nach (18) gleich

$$P_\alpha = \frac{G_\alpha}{G} = \int_0^\alpha \frac{\alpha - X}{\beta} W(X) dX \quad (19)$$

Durch Gleichsetzen von (19) mit (14) erhalten wir:

$$\int_0^\alpha \frac{\alpha - X}{\beta} W(X) dX = \frac{\alpha}{\beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \quad (20)$$

Wir finden die unbekannte Funktion $W(X)dX$, indem wir (20) zweimal nacheinander nach α differentieren.

Die rechte Seite von (20) kann leicht zweimal nach α differentiert werden. Man findet dabei:

$$\frac{d^2 P_\alpha}{d\alpha^2} = \frac{1}{\beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\frac{(2\nu+1)^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \left\{ \frac{(2\nu+1)^2}{\alpha^2} (\pi^2 NA_x^2) - 1 \right\} \frac{\pi^2 NA_x^2}{\alpha^3} \quad (21)$$

Aus der linken Seite von Gleichung (20) ergibt sich nach einmaliger Differentiation:

$$\begin{aligned} \frac{dP_\alpha}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \int_0^\alpha \frac{\alpha-X}{\beta} W(X) dX = \frac{1}{\beta} \frac{\int_0^{\alpha+d\alpha} (\alpha+d\alpha-X) W(X) dX - \int_0^\alpha (\alpha-X) W(X) dX}{d\alpha} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\int_\alpha^{\alpha+d\alpha} (\alpha+d\alpha-X) W(X) dX + \int_0^\alpha d\alpha W(X) dX}{d\alpha} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{[(\alpha+d\alpha-\alpha) W(\alpha) + (\alpha+d\alpha-\alpha-d\alpha) W(\alpha+d\alpha)] \frac{d\alpha}{2} + \int_0^\alpha d\alpha W(X) dX}{d\alpha} \\ &= \frac{1}{\beta} \int_0^\alpha W(X) dX \end{aligned}$$

Eine weitere Differentiation ergibt:

$$\frac{d^2 P_\alpha}{d\alpha^2} = \frac{d}{d\alpha} \left[\frac{1}{\beta} \int_0^\alpha W(X) dX \right] = \frac{1}{\beta} W(\alpha) \quad (22)$$

Durch Gleichsetzen von (21) mit (22) folgt:

$$W(\alpha) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\frac{(2\nu+1)^2}{2\alpha^2} NA_x^2} \left\{ \frac{(2\nu+1)^2}{\alpha^2} (\pi^2 NA_x^2) - 1 \right\} \frac{\pi^2 NA_x^2}{\alpha^3} \quad (23)$$

Schreiben wir in (23) X an Stelle von α und setzen ferner zur Abkürzung

$$B = \frac{\pi^2}{2} NA_x^2 = \frac{\pi^2}{6} NA^2 \quad (24)$$

so folgt schliesslich:

$$W(X) = \frac{16}{\pi^2} \frac{B}{X^3} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\frac{B}{X^2} (2\nu+1)^2} \left\{ \frac{2B}{X^2} (2\nu+1)^2 - 1 \right\} \quad (25)$$

Den erhaltenen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(X)dX$ können wir vergleichen mit der Wahrscheinlichkeit $w(x)dx$ dafür, dass die Projektion der Strecke h zwischen den beiden Fadenendpunkten auf die x -Achse eine Länge besitzt, welche im Intervall

x bis $x + dx$ liegt (Fig. 1). Die Funktion $w(x)$ ist nach W. Kuhn¹⁾ gegeben durch die Beziehung:

$$w(x) = \left(\frac{6}{\pi N A^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3x^2}{2N A^2}} \quad (26)$$

Die Funktionen $W(X)$ bzw. $w(x)$ sind in Fig. 5 als Ordinate gegen $X/\sqrt{NA^2}$ bzw. $x/\sqrt{NA^2}$ als Abszisse aufgetragen.

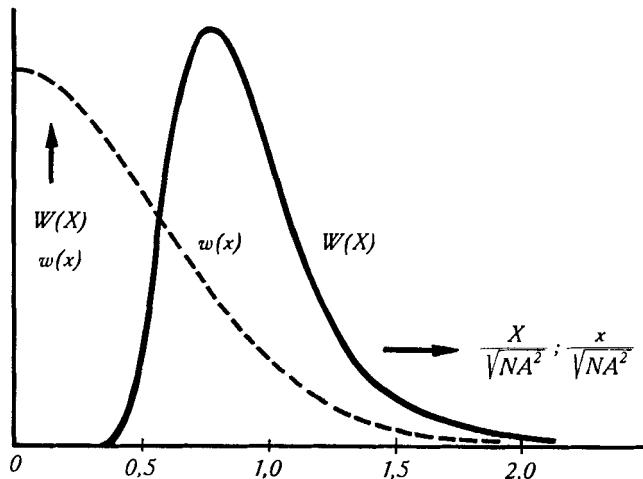


Fig. 5.

Ausgezogene Linie: Verteilungsfunktion $W(X)$ der Maximalabmessung X des Knäuels in der x -Richtung in Abhängigkeit von $X/\sqrt{NA^2}$ (gegeben durch Gleichung (25) und (24)). Gestrichelte Linie: Verteilungsfunktion $w(x)$ der Projektion x , welche die Verbindungsstrecke h zwischen den beiden Fadenenden auf die x -Achse wirft, in Abhängigkeit von $x/\sqrt{NA^2}$ (nach W. Kuhn; gegeben durch Gleichung (26)).

Für den Mittelwert

$$\bar{X} = \int_0^\infty X W(X) dX$$

der Maximalabmessung des Knäuels in der x -Richtung erhalten wir auf Grund der Ausdrücke (25) und (24) die Beziehung

$$\bar{X} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \sqrt{B} = \sqrt{\frac{8}{\pi} N A_x^2} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} N A^2} \quad (27)$$

Demgegenüber ist nach W. Kuhn¹⁾ der Mittelwert der Projektion x der Strecke h auf die x -Achse gleich

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{2}{\pi} N A_x^2} = \sqrt{\frac{2}{3\pi} N A^2}$$

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. 68, 2 (1934).

es ist also $\bar{X} = 2 \bar{h}$. Der Mittelwert des Abstandes h zwischen den beiden Fadenendpunkten ist nach *W. Kuhn*¹⁾ gleich

$$\bar{h} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} N A^2}$$

Es ist also $\bar{X} = \bar{h}$, d. h. die mittlere Maximalabmessung eines Knäuels in beliebiger Richtung ist gleich dem Mittelwert \bar{h} des Abstandes zwischen den beiden Fadenenden.

Wie aus der voranstehend gegebenen Begründung hervorgeht, ist Gleichung (25) ebenso wie die von *W. Kuhn* gegebene Beziehung (26) genau richtig unter der Voraussetzung, dass N nach Unendlich und A nach Null strebt, in solcher Weise, dass das Produkt NA^2 einen endlichen Wert beibehält. Da in Wirklichkeit die Grössen N und A endliche Beträge besitzen, stellen diese Beziehungen Näherungen dar.

Herrn Professor *Werner Kuhn* danke ich für sein förderndes Interesse, welches er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, sowie für wertvolle Diskussionen.

Zusammenfassung.

Es werden Beziehungen ermittelt für die Häufigkeit $W(X)$ des Auftretens bestimmter Werte der Maximalabmessung X eines statistischen Knäuels in beliebig gewählter Richtung, sowie für den Mittelwert \bar{X} .

Den wichtigsten Schritt zur Lösung dieser Aufgabe stellt das Problem des Auffindens der Wahrscheinlichkeit P_α dar, mit welcher sich ein Knäuel, dem ein grosses Volumen zur Verfügung steht, in einem Teil v_α dieses Volumens befindet, welcher vom Gesamtvolumen durch zwei im Abstande α befindliche parallele Ebenen abgegrenzt ist. P_α kann angegeben werden, sobald die Zahl Z_α a priori gleich wahrscheinlicher Realisierungszustände der Molekel innerhalb v_α bekannt ist. Wir finden Z_α auf Grund der sich ergebenden Tatsache, dass die Frage nach der Zahl der Realisierungszustände einer Fadenmolekel in einem beliebig gestalteten Raum formal gleichbedeutend ist mit dem Problem der Diffusion einer Substanz in einem von „klebrigen“ Wänden begrenzten, mit dem betrachteten kongruenten Raum. An die Stelle der Zeit in der Diffusionsgleichung tritt die Laufzahl j der statistischen Fadenelemente, wie sie sich beim Fortschreiten entlang der Molekellkette ergibt, und an Stelle der Diffusionskonstante tritt die Grösse $A^2/6$, wobei A die Länge des statistischen Fadenelementes darstellt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **68**, 2 (1934).
