

A. WILCZYŃSKI (Warszawa)

*STATYSTYKA WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWA
TWORZYW O ŁAŃCUCHOWEJ BUDOWIE CZĄSTECZEK*

Wstęp. W fizykochemii polimerów używa się często, np. przy badaniu ich własności mechanicznych, statystyki wewnątrzcząsteczkowej opisującej wzajemne położenie końców łańcucha cząstek.

Stosowana zazwyczaj statystyka Gutha i Marka [6], uzyskana w roku 1934, opiera się na założeniach niedostatecznie uzasadnionych, a sprowadzających się do przyjęcia matematycznego schematu jednowymiarowego, skokowego błędzenia przypadkowego, przy czym jeden skok odpowiada w tych schemacie jednemu ogniwu łańcucha cząstek.

Z matematycznego punktu widzenia omawiane zagadnienie jest rozwiązaniem pewnego szczególnego przypadku zagadnienia błędzenia, w którym pierwsze wyniki otrzymali Kluyver [7] i Rayleigh [8].

Treścią niniejszej pracy jest ustalenie nowej statystyki wewnątrzcząsteczkowej opartej na bardziej uzasadnionych założeniach fizycznych, jak też określenie wyrażeń asymptotycznych omawianej statystyki, nadających się do zastosowań praktycznych.

1. Założenie. Badania strukturalne, przeprowadzone przy użyciu promieni Roentgena, pozwalają stwierdzić, że budowę łańcucha cząstek polimeru można, w większości przypadków, wyobrazić jako łańcuch utworzony z wiązań chemicznych o jednakowej długości l , odchylonych od siebie o stały kąt ψ (będący kątem wiązania chemicznego) i zamocowanych w ten sposób, że możliwy jest obrót jednego wiązania chemicznego względem drugiego. Przedstawione to zostało na rysunku 1. Przez *statystykę wewnątrzcząsteczkową* rozumie się rozkład prawdopodobieństwa odległości R między końcem i początkiem łańcucha składającego się z n „ogniw”, czyli wiązań chemicznych. Aby wyznaczyć ten rozkład, rozpatrzono układ przedstawiony na rysunku 2, na którym R_n oznacza odległość końca łańcucha n cząstek od jego początku, przy czym początek ten umiejscowiono w początku pewnego, prostokątnego układu współrzędnych. Zgodnie z rysunkiem 2 oraz wprowadzonymi tam oznaczeniami, można napisać zależność rekurencyjną

$$(1.1) \quad R_n^2 = R_{n-1}^2 + l^2 - 2R_{n-1}l \cos \alpha_n,$$

skąd

$$(1.2) \quad R_n^2 = nl^2 - 2l \sum_1^{n-1} R_\nu \cos \alpha_{\nu+1}.$$

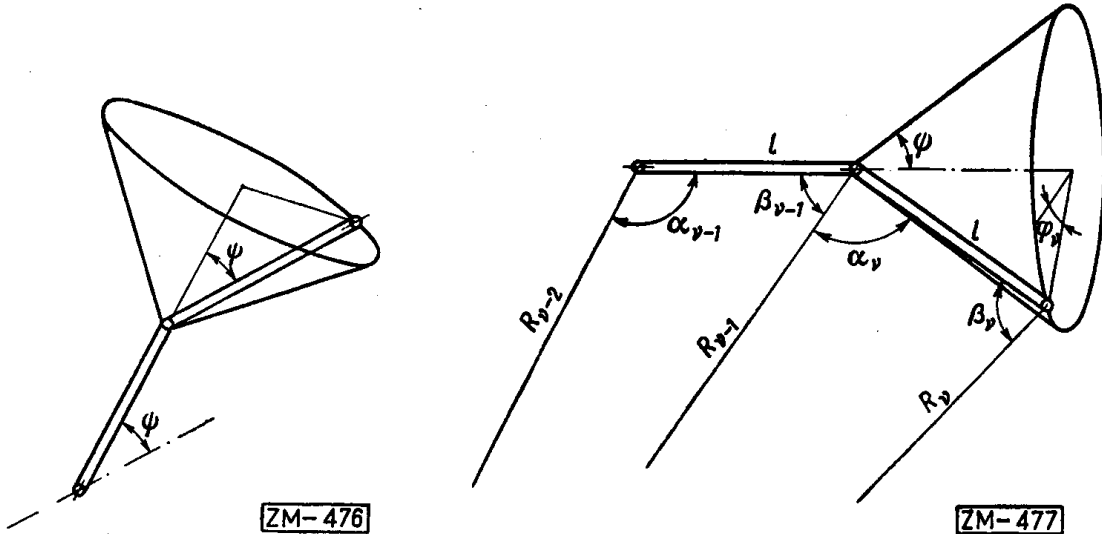
Przy użyciu oznaczeń z rysunku 2 można też znaleźć związek określający $\cos \alpha_\nu$

$$(1.3) \quad \cos \alpha_\nu = \sin \psi \sin \beta_{\nu-1} \cos \varphi_\nu - \cos \psi \cos \beta_{\nu-1},$$

gdzie

$$(1.4) \quad \sin \beta_{\nu-1} = \frac{R_{\nu-2}}{R_{\nu-1}} \sin \alpha_{\nu-1},$$

a φ_ν oznacza kąt obrotu jednego wiązania względem drugiego, to jest kąt między płaszczyzną wyznaczoną przez $(\nu-1)$ -sze wiązanie oraz początek układu współrzędnych i płaszczyzną wyznaczoną przez wiązania $(\nu-1)$ -sze oraz ν -te. Kąty φ_ν traktujemy jako niezależne zmienne losowe o rozkładzie równomiernym w przedziale $(0, 2\pi)$.



Rys. 1

Rys. 2

Związki (1.2), (1.3) i (1.4), ze względu na ich skomplikowaną budowę, nie roszą nadziei na uzyskanie rozwiązania nadającego się do zastosowań praktycznych. Można jednak, jak to wykazał Eyring [4] opierając się na pracy Rayleigha [8], wyznaczyć średni kwadrat odległości $\overline{R_n^2}$ między końcem i początkiem łańcucha. Z błędem względnym rzędu $1/n$ wielkość ta wyraża się wzorem

$$(1.5) \quad \overline{R_n^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \psi}{1 - \cos \psi}.$$

W oparciu o powyższe rozważania, w celu uzyskania w sposób przybliżony poszukiwanego rozkładu, a jednocześnie popełnienia możliwie małych błędów, wprowadzamy następujące założenia:

(a) Łańcuch cząsteczek składa się z jednakowych elementów o długości λ określonej związkiem

$$(1.6) \quad \lambda^2 = l^2 \frac{1 + \cos \psi}{1 - \cos \psi}.$$

(b) Elementy łańcucha są połączone ze sobą przegubami kulistymi, pozwalającymi na odchylenie osi jednego elementu od drugiego o dowolny kąt w przestrzeni.

(c) Poszczególne elementy łańcucha nie działają na siebie, to znaczy obrót sąsiednich cząsteczek dokoła osi wiązania jest swobodny.

(d) Każde położenie w przestrzeni wiązania chemicznego w stosunku do wiązania poprzedniego jest równie prawdopodobne.

Najbardziej dyskusyjnym wydaje się założenie (b), gdyż w rzeczywistości, zgodnie z wynikami badań rentgenograficznych, kąt ten przyjmuje wartość stałą ψ z przedziału $[0, \pi]$. Wobec tego jednak, że przy ilości wiązań

$$(1.7) \quad n > \frac{2\pi}{\psi}$$

punkt końcowy łańcucha może się spotkać z jego punktem początkowym, wydaje się, że przy spełnieniu (1.7) założenie (b) nie powinno dawać dużych błędów.

2. Sformułowanie zagadnienia. Pytamy, jaka jest gęstość prawdopodobieństwa odległości R końca łańcucha składającego się z n ogniw od jego początku. Przy założeniu, że początek łańcucha znajduje się w początku pewnego prostokątnego układu współrzędnych, współrzędne końca łańcucha można wyznaczyć przy użyciu związków

$$(2.1) \quad x = \sum_1^n x_i, \quad y = \sum_1^n y_i, \quad z = \sum_1^n z_i,$$

gdzie x_i, y_i, z_i oznaczają rzuty i -tego ogniw na osie układu współrzędnych.

Zdefiniowane wyżej wielkości spełniają oczywiście równania

$$x_i = \lambda \cos \alpha_i,$$

$$y_i = \lambda \cos \beta_i,$$

$$z_i = \lambda \cos \gamma_i,$$

gdzie $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ są kątami, jakie i -te ogniwo tworzy z osiami współrzędnych. Można następnie wprowadzić współrzędne bezwymiarowe

$$(2.2) \quad \xi_i = \frac{x_i}{\lambda}, \quad \eta_i = \frac{y_i}{\lambda}, \quad \zeta_i = \frac{z_i}{\lambda},$$

z czego wynika

$$\xi_i = \cos \alpha_i, \quad \eta_i = \cos \beta_i, \quad \zeta_i = \cos \gamma_i.$$

W dalszych rozważaniach wystarczy badać jedynie zależność

$$(2.3) \quad \xi_i = \cos \alpha_i,$$

gdź pozostałe zbudowane są analogicznie. Wreszcie przy pomocy oznaczeń (2.2) można zapisać zależności (2.1) jako

$$(2.4) \quad \xi = \sum_1^n \xi_i, \quad \eta = \sum_1^n \eta_i, \quad \zeta = \sum_1^n \zeta_i,$$

gdzie ξ, η, ζ oznaczają wielkości bezwymiarowe, odpowiadające współrzędnym x, y, z końca łańcucha.

Sformułowane na wstępie zagadnienie można rozbić na trzy etapy:

1. Znaleźć rozkład zmiennej losowej X_i , której realizacją jest wielkość ξ_i (ze względu na przyjęte założenia rozkład ten jest jednakowy dla wszystkich wartości indeksu i oraz identyczny z rozkładem pozostałych współrzędnych).

2. Znaleźć rozkład zmiennej losowej X , której realizacją jest wielkość ξ .

3. Znaleźć rozkład zmiennej losowej \mathcal{R} , której realizacja wyraża się wzorem

$$(2.5) \quad r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}.$$

3. Rozwiązanie. Założenie (d) pozwala na stwierdzenie, że dowolne, i -te ogniwo łańcucha zajmuje w przestrzeni pewne położenie określone kątem bryłowym χ z równomierną gęstością prawdopodobieństwa

$$(3.1) \quad p(\chi) = p_0 = \frac{1}{4\pi^2}.$$

Gęstość prawdopodobieństwa $g(\alpha_i)$ kąta, jaki dane ogniwo tworzy z osią x , jest równa

$$(3.2) \quad g(\alpha_i) = \frac{1}{2} \sin \alpha_i, \quad 0 \leq \alpha_i \leq \pi.$$

Jeżeli następnie przez $f(\xi_i, 1)$ oznaczymy gęstość prawdopodobieństwa zmiennej X_i , czyli gęstość prawdopodobieństwa rzutu ogniwa jednostkowej długości na oś x , to z zależności

$$(3.3) \quad f(\xi_i, 1) = g(\alpha_i) \left| \frac{d\alpha_i}{d\xi_i} \right|$$

oraz

$$(3.4) \quad \xi_i = \cos \alpha_i$$

otrzymamy

$$(3.5) \quad f(\xi_i, 1) = \frac{1}{2}, \quad |\xi_i| \leq 1.$$

W ten sposób pierwszy etap zagadnienia jest już rozwiązany.

W celu określenia rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej X można posłużyć się funkcjami charakterystycznymi. Funkcja charakterystyczna rozkładu (3.5) jest określona przez

$$(3.6) \quad \varphi_i(t) = \int_{-1}^1 e^{it\xi_i} f(\xi_i, 1) d\xi_i = \frac{\sin t}{t}.$$

Z założenia (c) wynika, że zmienne ξ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) są niezależne, zatem funkcja charakterystyczna zmiennej X jest równa

$$(3.7) \quad \varphi(t) = \varphi_i^n(t) = \left(\frac{\sin t}{t} \right)^n.$$

Gęstość prawdopodobieństwa $f(\xi, n)$ zmiennej X określa się związkiem

$$(3.8) \quad f(\xi, n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin t}{t} \right)^n e^{-it\xi} dt.$$

Korzystając z parzystości funkcji charakterystycznej (3.7) poszukiwaną gęstość prawdopodobieństwa można, przy użyciu (3.8), napisać w postaci

$$(3.9) \quad f(\xi, n) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{\sin t}{t} \right)^n e^{-it\xi} dt.$$

Biorąc pod uwagę budowę funkcji podcałkowej nie można rokować nadziei na analityczne obliczenie całki. Można jednak zastosować, zgodnie z [5], następujący proces iteracyjny

$$(3.10) \quad f(\xi, k+1) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi-t, 1) f(t, k) dt,$$

skąd znajduje się ostatecznie

$$(3.11) \quad f(\xi, k+1) = \frac{1}{2} \int_{\xi+1}^{\xi-1} f(t, k) dt.$$

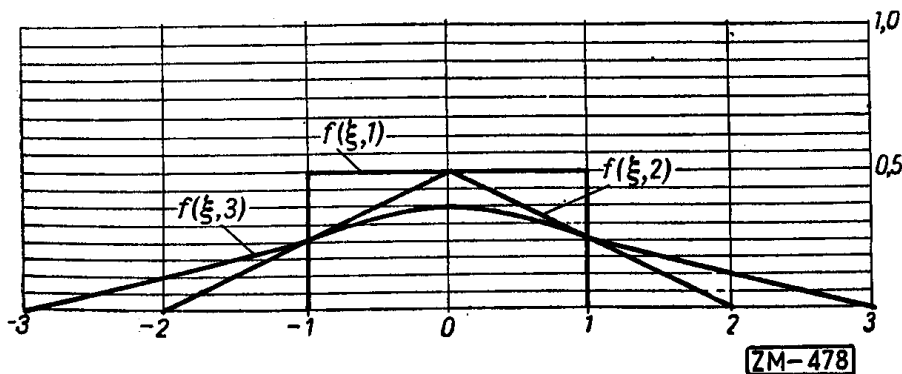
Biorąc pod uwagę funkcję (3.5) można więc, na podstawie (3.11), zgodnie z Cramérem [3], uzyskać ostatecznie poszukiwany rozkład gęstości prawdopodobieństwa w postaci

$$(3.12) \quad f(\xi, n) = \frac{1}{2^n} \cdot \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\nu=0}^{[(\xi+n)/2]} (-1)^\nu \binom{n}{\nu} (\xi+n-2\nu)^{n-1},$$

gdzie górną granicą sumowania jest część całkowita liczby $(\xi+n)/2$. Dla pierwszych liczb kolejnych $n = 1, 2, 3$ otrzymuje się

$$(3.13) \quad \begin{aligned} f(\xi, 1) &= \frac{1}{2}, & |\xi| \leq 1, \\ f(\xi, 2) &= \frac{1}{4}(\xi+2), & -2 \leq \xi \leq 0, \\ f(\xi, 2) &= \frac{1}{4}(\xi+2) - \frac{2}{4}(\xi+2-2), & 0 \leq \xi \leq 2, \\ f(\xi, 3) &= \frac{1}{16}(\xi+3)^2, & -3 \leq \xi \leq -1, \\ f(\xi, 3) &= \frac{1}{16}(\xi+3)^2 - \frac{3}{16}(\xi+1)^2, & -1 \leq \xi \leq 1, \\ f(\xi, 3) &= \frac{1}{16}(\xi+3)^2 - \frac{3}{16}(\xi+1)^2 + \frac{3}{16}(\xi-1)^2, & 1 \leq \xi \leq 3. \end{aligned}$$

Uzyskane gęstości (3.13) naszkicowano na rysunku 3.



Rys. 3

Rozwiązania trzeciego etapu postawionego zagadnienia, czyli określenia gęstości $w(r, n)$, gdzie r określone jest przez (2.5), niestety nie udało się autorowi uzyskać postępując tą drogą, ze względu na nie do pokonania trudności obliczeniowe. Pozostają więc jedynie do zastosowania metody asymptotyczne, prowadzące prostą drogą do celu.

4. Rozwiązanie asymptotyczne. W zastosowaniach praktycznych mamy do czynienia najczęściej z dużymi wartościami n (zazwyczaj n jest rzędu 10^5), tak że zupełnie zadowalającą dokładność uzyskuje się stosując rozwiązania asymptotyczne rozważanego problemu.

Można tu zastosować twierdzenie Lindeberga-Levy'ego [3], napisane w postaci

$$(4.1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} P \left[\frac{\sum_1^n \xi_i}{\sigma \sqrt{n}} < z \right] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^z e^{-u^2/2} du$$

lub też, po odpowiednim przekształceniu,

$$(4.2) \quad P \left(\sum_1^n \xi_i < z \right) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi n}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2n\sigma^2} dt.$$

W związkach tych σ oznacza odchylenie średnie każdej ze zmiennych X_i .

Jeżeli teraz określić wartości

$$(4.3) \quad E(X_i) = \int_{-1}^1 \xi_i f(\xi_i, 1) d\xi_i = 0,$$

$$\sigma^2 = E(X_i^2) = \int_{-1}^1 \xi_i^2 f(\xi_i, 1) d\xi_i = \frac{1}{3},$$

wówczas asymptotyczną gęstość $f_*(\xi, n)$ poszukiwanego rozkładu prawdopodobieństwa, zgodnie z (4.2), określa wzór

$$(4.4) \quad f_*(\xi, n) = \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-3\xi^2/2n}.$$

Funkcja (4.4) jest gęstością rozkładu Gaussa, zatem, postępując np. według [5] i zauważając, że zmienna losowa \mathcal{R}^2 ma rozkład χ^2 Pearsona o trzech stopniach swobody, otrzymuje się ostatecznie jako asymptotyczną gęstość rozkładu zmiennej losowej \mathcal{R} gęstość Maxwella

$$(4.5) \quad w_*(r, n) = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi n} \right)^{3/2} e^{-3r^2/2n}.$$

Tak więc uzyskano odpowiednie rozwiązania asymptotyczne postawionego problemu. Pozostaje jeszcze przedyskutowanie uzyskanych wyników, jak też i analiza popełnianych błędów.

5. Dyskusja wyników. Jest rzeczą interesującą, że średni kwadrat promienia r , obliczony z rozkładu (4.5), pokrywa się z uzyskaną na in-

nej drodze wartością (1.5). Biorąc pod uwagę gęstość prawdopodobieństwa (4.5) i obliczając

$$(5.1) \quad \overline{r_n^2} = \int_0^{\infty} r^2 w_*(r, n) dr = n,$$

a następnie wykorzystując związki (1.6), (2.2), (2.5), znajduje się potwierdzenie wyżej sformułowanego stwierdzenia.

Rząd wielkości popełnianego przy stosowaniu rozkładu asymptotycznego błędu można określić posługując się twierdzeniem Craméra, Essena i Berry'ego [2], napisanym w postaci

$$(5.2) \quad |F(\xi, n) - F_*(\xi, n)| \leq 1,88 \frac{E(|X_i|^3)}{\sigma^3 \sqrt{n}},$$

gdzie F i F_* oznaczają wartości dokładnej i asymptotycznej dystrybuanty zmiennej X .

Znajdując zgodnie z (3.5)

$$(5.3) \quad E(|X_i|^3) = \frac{1}{4}, \quad \sigma^3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{3/2}$$

można w miejsce (5.2) napisać oszacowanie

$$(5.4) \quad |F(\xi, n) - F_*(\xi, n)| \leq \frac{2,43}{\sqrt{n}}.$$

Wreszcie należy zauważyć, że rozkład (4.4) różni się wartością parametrów od rozkładu Gutha i Marka [6]

$$f_*^1(\xi, n) = \frac{e^{-\xi^2/2n}}{\sqrt{2\pi n}}$$

o około 50% i pokrywa się z poprawionym do celów doświadczalnych rozkładem, proponowanym przez Alfreya [1], a dającym błędy rzędu 10-20% w porównaniu z wynikami badań rentgenograficznych.

Na zakończenie autor pragnie wyrazić głębokie podziękowanie Profesorom J. Oderfeldowi i K. Urbanikowi oraz Docentowi J. Łukaszewiczowi, dzięki którym uwagom krytycznym praca niniejsza przyjęła przedstawioną postać.

Prace cytowane

[1] T. Alfrey, *A Statistical Treatment of Crystalization Phenomena in High Polymers*, Journ. Phys. Chem. 46 (1942), str. 112-119.

[2] A. C. Berry, *The Accuracy of the Gaussian Approximation to the Sum of Independent Variates*, Trans. Amer. Math. Soc. 49 (1911), str. 122-136.

[3] H. Cramér, *Random Variables and Probability Distributions*, Cambridge 1937.

- [4] H. Eyring, *The flexible C-C Bond Chain Dimensions*, Phys. Revs 39 (1932), str. 746-752.
- [5] M. Fisz, *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna*, wyd. 2, Warszawa 1958.
- [6] E. Guth und H. Mark, *Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I*, Monatshefte für Chemie 65 (1934), str. 93-121.
- [7] I. C. Kluver, *A local Probability Problem*, Proc. Sci. K. Akad. van Wett. te Amsterdam 8 (1906), str. 341-350.
- [8] I. W. Rayleigh, *Scientific Papers*, vol. VI, Phil. Mag. (1919), str. 604-627.

Praca wpłynęła 10. 8. 1964

A. WILCZYŃSKI (Warsaw)

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАТИСТИКА ВЕЩЕСТВ С ЦЕПНЫМ
СТРОЕНИЕМ ЧАСТИЦ**

РЕЗЮМЕ

Работа касается установления плотности вероятности длины элементов образующих данное вещество. Исследуются подробно приближенные методы получения искомого распределения, а потом, исходя из возможно наиболее точных физических предпосылок, касающихся строения рассматриваемого вещества, получено точное частичное решение (3.1) поставленной задачи. Вид этого решения не пригоден к практическим вычислениям, в связи с чем для достаточно большой длины цепи частиц, определяемой числом n химических соединений определены асимптотические распределения (4.4) и (4.5) а потом сопоставлены с результатами касающихся параметров распределения с их величинами, полученными иным путем.

Полученные в настоящей работе распределения совпадают с применяемыми на практике эмпирическими распределениями вероятности и таким образом дают им теоретическое обоснование.

A. WILCZYŃSKI (Warsaw)

INTERMOLECULAR STATISTICS FOR CHAIN-MOLECULE MATERIALS

SUMMARY

The paper concerns establishing the density function of the probability of the length of the elements making up the material in question. The author discusses exact and approximate methods of obtaining the required distribution and then, basing himself on the physical assumptions, as precise as possible, concerning the structure of the material in question, obtains an exact partial solution (3.1) of the problem posed. The form of that solution is unsuitable for practical computations;

therefore, for a sufficiently large length of the chain of molecules, defined by the number n of chemical bonds, the author defines the asymptotic distributions (4.4) and (4.5) and then compares the results concerning the parameters of the distribution with their values obtained by other methods.

The distributions obtained in this paper coincide with the empirical probability distributions used in practice and thus provide a theoretical foundation for them.
