

## Zusammenhang zwischen mittlerem Endpunktsabstand und Kettenlänge bei Fadenmolekülen.<sup>1</sup>

Von  
**G. Porod.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der  
Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neuerer Zeit sind zahlreiche Untersuchungen über die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung erschienen. Die allgemein vorherrschende Meinung ist die, daß gelöste Fadenmoleküle eine mehr oder minder ausgeprägte innere Beweglichkeit besitzen und daher in Gestalt von losen Knäueln vorliegen. Für die statistische Behandlung solcher Gebilde wurde wohl erstmalig von *W. Kuhn*<sup>2</sup> ein Näherungsverfahren entwickelt. Darnach denkt man sich den Faden in sogenannte „statistische Fadenelemente“ unterteilt, die so groß angenommen seien, daß ihre Richtungen untereinander keinen Zusammenhang mehr zeigen. Dadurch wird die Aufgabe auf das mathematisch einfache Irrflugproblem zurückgeführt. Man sieht unmittelbar ein, daß die Länge dieses statistischen Fadenelementes (abgesehen von einer gewissen, in der Definition enthaltenen Unbestimmtheit) ein Maß für die Steifheit des Fadenmoleküls darstellt. Die *Kuhnsche* Methode versagt, sobald es sich um kürzere Ketten (wenige statistische Fadenelemente) handelt. Nimmt man als Modell die Vorstellung einer Kette, in der die Kettenglieder um einen bestimmten Valenzwinkel gegeneinander geneigt, aber im übrigen frei drehbar sind, so gilt auch für beliebig kurze Ketten die exakte Formel von *Eyring*:<sup>3</sup>

$$\overline{r^2} = \frac{n(1 - k^2) - 2k + 2k^{n+1}}{(1 - k)^2}. \quad (1)$$

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten anlässlich der Tagung des Vereines österreichischer Chemiker in Wien, am 29. Mai 1948.

<sup>2</sup> *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

<sup>3</sup> *Eyring*, Physic. Rev. **39**, 746 (1932).

Das mittlere Quadrat der Entfernung vom Anfangs- und Endpunkt  $\bar{r}^2$  der Kette hängt darnach von der Anzahl  $n$  der Kettenglieder, der Länge  $l$  des einzelnen Gliedes und dem Valenzwinkel  $\alpha$  ab ( $k = \cos \alpha$ ). Letztere zwei Größen sind ein Charakteristikum des Kettenbaues an sich. Da es sich um zwei Konstanten handelt, sind also chemisch verschieden aufgebaute Ketten (z. B. Polyvinyl- und Polystyrolverbindungen) nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Wie aber eine einfache Überlegung von O. Kratky zeigt, müßte eine einzige Konstante ausreichen,

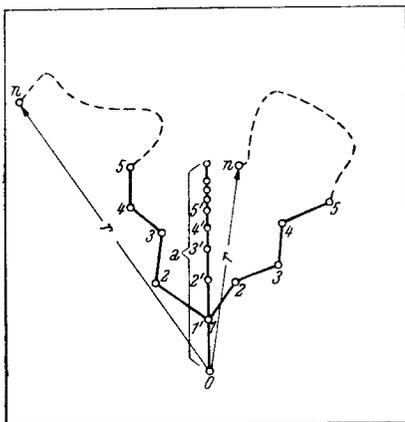


Abb. 1. Schwerpunktsdiagramm ( $1' 2' 3' \dots$ ) einer persistenten Kette mit  $k = 3/4$ . ( $0, 1, 2, \dots$ ) mögliche Konfigurationen projiziert auf die Zeichenebene.

um die innere Beweglichkeit von Molekülfäden zu charakterisieren. Denkt man sich nämlich Fäden verschiedener innerer Beweglichkeit betrachtet, so würde eine einfache Maßstabtransformation genügen, um die Ketten auf ein und denselben Typus zurückzuführen. Mit anderen Worten: Mißt man verschiedene Fäden mit einer spezifischen Länge, innerhalb derer sie die gleiche Beweglichkeit zeigen, so muß eine universelle statistische Behandlung möglich sein. Natürlich gilt diese Überlegung nur für kontinuierlich biegsame Fäden, aber nicht für gebrochene Linienzüge, wie sie in den Molekülen

tatsächlich vorliegen. Trotzdem scheint eine kontinuierliche Behandlung eine vernünftige Näherung darzustellen.

Zur Berechnung dieser spezifischen Einheitslänge legen wir ein einfaches Modell zugrunde. Es mögen Stäbchen aneinandergereiht werden, so daß die Richtung jedes einzelnen nur vom vorhergehenden abhängt, das heißt alle Richtungen, die mit dem vorhergehenden Stäbchen einen bestimmten Winkel  $\alpha$  einschließen, sollen gleich häufig sein, wobei diese Häufigkeit selbst aber für verschiedene Winkel verschieden sein soll (im Gegensatz zum Irrflugproblem, wo sie gleich ist). Eine solche Folge wollen wir als persistent bezeichnen. Betrachten wir nun die Mannigfaltigkeit aller so möglichen Konfigurationen, so finden wir, daß durch die Richtung des Anfangsgliedes der ganzen Kette eine Tendenz zum Fortschreiten in dieser Richtung aufgezwungen wird. Wir können den Sachverhalt exakt darstellen, indem wir die mittlere Lage jedes Kettenpunktes nach Realisierung aller möglichen Konfigurationen in einem „Schwerpunktsdiagramm“ festhalten (Abb. 1). Wir sehen, daß die Schwerpunkte auf einer Linie, nämlich der Verlängerung des Anfangs-

kettengliedes liegen und gegen einen bestimmten Punkt konvergieren. Der Abstand  $a$ , um den man im Mittel bei unendlicher Kettenlänge den Endpunkt in der Ausgangsrichtung verschoben findet, ist offenbar ein Maß für die Nachwirkung oder Persistenz der Kette und möge daher als Persistenzlänge bezeichnet werden. Aus der bekannten Arbeit von *Smoluchovsky*<sup>4</sup> über die *Brownsche* Bewegung ergibt sich, daß die Schwerpunktsabstände in geometrischer Progression abnehmen, wobei die Konstante  $k$  gegeben ist durch  $k = \cos \alpha$  bei veränderlichem Winkel (Überstreichen bedeutet Mittelung über alle möglichen Werte). Die Persistenzlänge ergibt sich dann zu

$$a = \frac{l}{1-k}. \tag{2}$$

Gehen wir nun zu unendlich kleinen Stäbchenlängen vor, so müssen wir die Konstante  $k$  so verändern, daß die wesentliche Eigenschaft der Persistenz, nämlich die geometrische Abnahme der Projektionen  $1' 2', 2' 3' \dots$  usw. erhalten bleibt. Dies wird erreicht durch den Grenzübergang

$$n \rightarrow \infty, \quad l \rightarrow \frac{l}{n}, \quad k \rightarrow \sqrt[n]{k}; \quad \lim_{n \rightarrow \infty} a = \frac{l}{-\ln k}. \tag{3}$$

Für die gesamte Schwerpunktsverschiebung in der  $z$ -Richtung eines Punktes der Kettenlänge  $s$  finden wir so

$$z = a (1 - e^{-s/a}); \quad \text{für } s \rightarrow \infty, \quad z \rightarrow a. \tag{4}$$

Nun bleibt noch die Berechnung des mittleren Abstandsquadrates durchzuführen. Sie wird erreicht durch Differenziation der einfachen Identität  $\overline{r^2} = \overline{r^2}$

$$d(\overline{r^2}) = 2 \overline{r} d\overline{r} = 2 z ds = 2 a (1 - e^{-s/a}) ds, \\ \overline{r^2} = \int_0^s 2 a (1 - e^{-s/a}) ds = 2 a (s - a + a e^{-s/a}) = 2 a (s - z). \tag{5}$$

Führen wir nun die Persistenzlänge  $a$  als Einheit ein und bezeichnen die relativen Längen mit

$$\sigma = \frac{s}{a}, \quad \varrho^2 = \frac{\overline{r^2}}{a^2}, \quad \zeta = \frac{z}{a}, \tag{6}$$

so erhalten wir den Zusammenhang zwischen mittlerem Abstandsquadrat und Kettenlänge in der universellen Form

<sup>4</sup> *M. v. Smoluchovsky*, Ann. Physik **21**, 756 (1906).

$$\varrho^2 = 2(\sigma - \zeta) = 2(\sigma - 1 + e^{-\sigma}), \quad (7)$$

die bereits bei mäßig großem  $\sigma$  übergeht in die Näherungsformeln

$$\text{a) } \varrho^2 = 2(\sigma - 1), \quad (8)$$

$$\text{b) } \varrho^2 = 2\sigma.$$

Für praktische Zwecke ist es bequemer, mit dem Verkürzungsgrad  $q = \frac{\tilde{r}}{s} = \frac{\varrho}{\sigma}$  zu rechnen. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von  $q$  von  $\sigma$  und zum Vergleich die beiden Näherungskurven, die für große

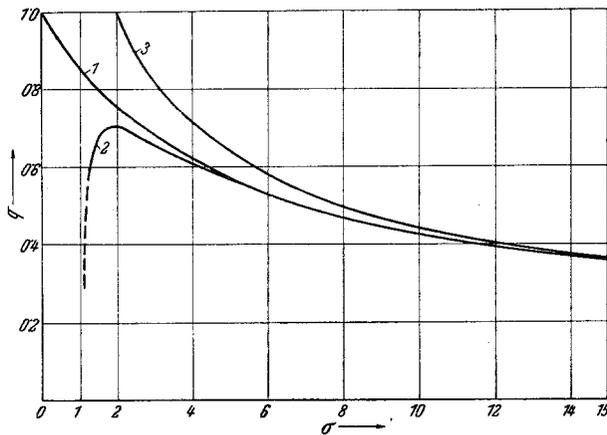


Abb. 2.  $q$  in Abhängigkeit von  $\sigma$   
 1..... berechnet nach (7)  
 2..... „ „ (8 a)  
 3..... „ „ (8 b)

Kettenlänge gelten. Aus Kurve 1 kann die Persistenzlänge gewonnen werden, sobald das Verhältnis  $q$  bzw. der mittlere Endpunktsabstand  $\tilde{r} = \sqrt{r^2}$  bekannt ist. Nach einem röntgenographischen Verfahren von O. Kratky<sup>5</sup> wurde der Abstand  $\bar{r}$  an Dijoddekan gelöst in Dodekan zu rund  $12,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$  bestimmt, woraus sich für die Paraffinkette eine Persistenzlänge von etwa 12 Kettengliedern ergibt. Bei vollkommen freier Drehbarkeit würde die Persistenzlänge nur das 1,5fache eines Kettengliedes betragen. Daraus ist zu schließen, daß die tatsächliche Verknäuelung nur recht mäßig sein kann. Allerdings sind erst weitere experimentelle Daten abzuwarten, ehe exakte Aussagen gemacht werden können. Ferner ist zu bedenken, daß die Rechnung den mittleren Ab-

<sup>5</sup> O. Kratky und W. Worthmann, Mh. Chem. 76, 263 (1947). — O. Kratky, G. Porod und A. Sekora, Mh. Chem. 78, 295 (1948).

stand  $r$  enthält, während experimentell ein durchschnittlicher Abstand  $r$  gewonnen wird. Doch dürfte der Unterschied zwischen beiden noch unter der experimentellen Fehlergrenze liegen.

Gegenüber dem statistischen Fadenelement hat die Persistenzlänge den Vorteil, exakt definiert zu sein und daher eine rationelle Rechengrundlage zu bieten.

Herrn Prof. *O. Kratky* bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.