

HOSSZÚ LÁNCMOLEKULÁK BOMLÁSI FOLYAMATÁNAK VALÓSZÍNŰÉGSZÁMÍTÁSI TÁRGYALÁSA

PRÉKOPA ANDRÁS

Összefoglalás

R. Simha egy dolgozatában a hosszú láncmolekulák bomlási folyamatára vonatkozólag felállított egy differenciálegyenletrendszert, melyben az ismeretlen függvények a különböző hosszúságú láncmolekulák számának időbeli változását adják meg. Ennek az egyenletrendszernek a felállítását *R. Simha* nem indokolja.

Az 1. § célja, hogy a *Simha*-féle egyenleteket statisztikus úton igazolja és általánosítsa.

A 2. § a bomlási folyamat azon speciális esetével foglalkozik, amikor valamennyi kötés egyenrangú. A különböző hosszúságú láncmolekulák számának szórása és egymás közötti korrelációs együtthatója is ki van számítva.

A 3. § az átlagos molekulatömeg várható értékének a kiszámításával foglalkozik. A szerző precíz úton levezet egy formulát és megbecsüli az eltérést a mások által korábban nem precíz úton kapott formulától.

A kémiai reakció-kinetikában egy igen fontos fejezetet alkot a hosszú láncmolekulák bomlási folyamatának a vizsgálata. A vizsgálatok általában arra az esetre vonatkoznak, amikor a vegyület minden egyes molekulája bizonyos számú azonos egységből épül fel oly módon, hogy ezek az egységek egymás mellé kapcsolva láncot alkotnak. Ha az ilyen láncmolekulákból álló polimert hidrolizáljuk, vagy általában olyan hatásnak vetjük alá, mely a láncokban szereplő kötések megtagadja és felbontja, akkor egy időbeli véletlen folyamat jön létre, melyben a hosszabb láncmolekulák véletlenszerűen rövidebb láncmolekulákra bomlanak fel.

A bomlási folyamattal kapcsolatban felmerülő két legfontosabb probléma a következő: ha a hidrolízis a $t = 0$ időpontban kezdődött, mennyi a t időpontban a polimerben található egységből álló molekulák számának a várható értéke; mennyi a t időpontban a vegyület molekuláinak az átlagos tömege. Ez a cikk ezen problémák tárgyalásával foglalkozik.

R. Simha egy publikációjában [2] felállít egy differenciálegyenletrendszert amelyben az ismeretlen függvények: $N(n, t)$, $N(n-1, t)$, ..., $N(2, t)$, ahol $N(k, t)$ jelenti a k -merek számát a t időpontban.*

* $N(1, t)$ kiszámítható a $\sum_{k=1}^n kN(k, t) = N$ azonosságból, amely azt fejezi ki, hogy a folyamat alatt az összes egységek száma nem változik.

Ennek az egyenletrendszernek az érvényessége azonban nincs megindokolva. Az 1. § célja, hogy kimutassa, hogy a lineáris láncok bomlási folyamatának a legáltalánosabb esetében, ha $N(k, t)$ -vel ($k = 2, 3, \dots, n$) jelöljük a k -merek számának várható értékét a t időpontban, az $N(k, t)$ ($k = 2, 3, \dots, N$) függvényekre a Simha-féle differenciálegyenletekhez hasonló egyenletek állnak fenn, amelyek speciális esetben megegyeznek a Simha által közltekkel.

A 2. § azzal a speciális esettel foglalkozik, amelyben minden kötés egyenrangú, függetlenül attól, hogy milyen hosszú láncmolekulában és ott is milyen helyen található.

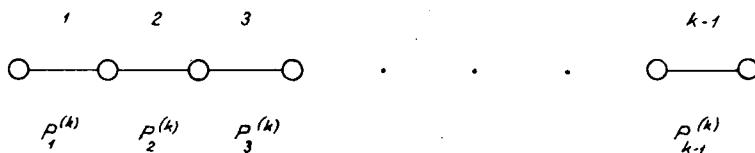
Ezen § (7) és (14) képletét *E. W. Montroll* és *R. Simha* egy közös publikációjukban már levezették. Az itt tárgyalt speciális esettel kapcsolatban azonban a különböző hosszúságú láncmolekulák számának várható értékén kívül még más mennyiségeket is megvizsgálunk, amelyek az előbbi szerzőknél nem szerepeltek.

A 3. § a t időpontban jelenlévő molekulák átlagos tömege valószínűség-számítási értelemben vett várható értékének a kiszámításával foglalkozik. Itt nincs feltéve, hogy a molekulák lineáris láncot alkotnak, hanem egy kevésbé korlátozó feltételnek eleget tevő molekulatípusra vannak elvégezve a számítások. Lineáris láncmolekulák esetére *R. Simha* [2] közöl egy értéket, melynek a bizonyításánál azonban elköveti azt a hibát, hogy egy ξ valószínűségi változó reciprok értékének a várható értékét a várható érték reciprokával azonosítja. A *Simha* által kapott eredmény azonban gyakran jól megközelíti a pontos számítások által kapott eredményt. A két érték közötti eltérés nagyságrendjének megbecsülésével ez a § részletesen foglalkozik.

1. §

A differenciálegyenletrendszer levezetése

Jelöljük a $t = 0$ időpontban jelenlévő k -merek számát $N(k, 0)$ -val ($k = 1, 2, \dots, n$); n a polimerben előforduló leghosszabb lánc egységeinek a számát jelenti. $N(k, t)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) pedig jelentse a k -merek számának várható értékét a t időpontban. Számozzuk meg minden egyes láncmolekula kötéseit és jelöljük annak a valószínűségét, hogy egy k egységből álló lánc- i -edik kötése a $(0, t)$ idő alatt elbomlik $P_i^{(k)}(t)$ -vel, vagy csak röviden $P_i^{(k)}$ -val.



1. ábra

A láncmolekulák bomlására vonatkozólag ebben a §-ban csak annyit tesztek fel, hogy az egyes kötések bomlásai egymástól függetlenül mennek végbe.

Annak a valószínűsége, hogy egy k -mer i -edik kötése a $(t, t + \Delta t)$ idő alatt elbomoljék, az előbbieket szerint $P_i^{(k)}(t + \Delta t) - P_i^{(k)}(t)$, tehát ennek

alapján az a feltételes valószínűség, hogy egy k -mer i -edik kötése a $(t, t + \Delta t)$ idő alatt elbomoljék, feltéve, hogy a $(0, t)$ időben még nem bomlott el a következő:

$$(1) \quad \frac{P_i^{(k)}(t + \Delta t) - P_i^{(k)}(t)}{1 - P_i^{(k)}(t)}.$$

Ha bevezetjük a következő jelölést:*

$$(2) \quad \frac{dP_i^{(k)}(t)}{dt} (1 - P_i^{(k)}(t)) = \gamma_i^{(k)}(t),$$

akkor (1) a következő alakba írható:

$$(3) \quad \frac{P_i^{(k)}(t + \Delta t) - P_i^{(k)}(t)}{1 - P_i^{(k)}(t)} = \gamma_i^{(k)}(t) + o(\Delta t)$$

ahol $o(\Delta t)$ olyan mennyiséget jelöl, melyre $\frac{o(\Delta t)}{\Delta t} \rightarrow 0$, ha $\Delta t \rightarrow 0$.

Jelöljük $\zeta(k, t)$ -vel ($k = 1, 2, \dots, n$) a k -merek számát a t időpontban, $\zeta(k, t)$ valószínűségi változó, tehát olyan mennyiség, amelynek értéke a véletlentől függ. $\zeta(k, t)$ várható értéke $N(k, t)$, vagyis

$$(4) \quad M(\zeta(k, t)) = N(k, t), \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Legyen továbbá $P(a_k, t)$ annak a valószínűsége, hogy a t időpontban a_k számú k -mer és $P(a_k, a_{k+1}, \dots, a_n, t)$ annak a valószínűsége, hogy a t időpontban a_k k -mer, a_{k+1} $k+1$ -mer, \dots , a_n n -mer van jelen:

$$(5) \quad \begin{cases} P(\zeta(k, t) = a_k) = P(a_k, t), \\ P(\zeta(k, t) = a_k, \dots, \zeta(n, t) = a_n) = P(a_1, \dots, a_n, t). \end{cases}$$

Az az esemény, hogy a $t + \Delta t$ időpontban a_k számú k -mer van jelen, az alább felsorolt esetekben következhet be.

A t időpontban a_k k -mer és bizonyos számú $k+1$ -mer, \dots , n -mer van és a Δt idő alatt egy k -mer sem bomlik el, továbbá a hosszabb láncok közül sem bomlik el egy sem olyan helyen, hogy ezáltal újabb k -mer keletkezik. Ennek a valószínűsége ($\gamma_i^{(k)}(t)$ helyett röviden $\gamma_i^{(k)}$ -t írva):

$$(6) \quad \begin{cases} \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [1 - a_k(\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) \Delta t - \\ - a_{k+1}(\gamma_1^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+1)}) \Delta t - \dots - a_n(\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)}) \Delta t] + o(\Delta t) \end{cases}$$

A t időpontban $a_k + 1$ k -mer van és ezek közül pontosan egy a Δt idő alatt elbomlik. Ennek a valószínűsége:

$$(7) \quad P(a_k + 1, t) (a_k + 1) (\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) \Delta t + o(\Delta t).$$

* $P_i^{(k)}(t)$ -ről felteszem, hogy differenciálható.

A t időpontban $a_k - 1$ k -mer és bizonyos számú $k + 1$ -mer, ..., n -mer van és a legalább $k + 1$ egységet tartalmazó láncok közül valamelyikből a Δt idő alatt keletkezik pontosan egy k -mer. Ennek a valószínűsége :

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 1, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [a_{k+1} (\gamma_1^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+1)}) + \dots + \\ + a_{2k-1} (\gamma_{k-1}^{(2k-1)} + \gamma_k^{(2k-1)}) + a_{2k+1} (\gamma_{k+1}^{(2k+1)} + \gamma_k^{(2k+1)}) + \dots + \\ + a_n (\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)})] \Delta t + o(\Delta t) \end{array} \right.$$

A t időpontban $a_k - 2$ k -mer és bizonyos számú $k + 1$ -mer, ..., n -mer van, és a jelenlévő $2k$ -merek egyike a Δt idő alatt kettéhasad és két k -mer keletkezik. Ennek a valószínűsége :

$$(9) \quad \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 2, a_{k+1}, \dots, a_n) a_{2k} \gamma_k^{(2k)} \Delta t + o(\Delta t).$$

Végül az az eset is lehetséges, hogy a t időpontban $a_k + 1$ -nél több, vagy $a_k - 2$ -nél kevesebb k -mer van és a Δt idő alatt annyi megfelelő helyen lévő kötés bomlik el, amennyi szükséges ahhoz, hogy a $t + \Delta t$ időpontban már a_k k -mer legyen. Ehhez azonban az szükséges, hogy a Δt idő alatt legalább két kötés bomljék fel. Mivel mindegyik kötés Δt idő alatti elbomlásának a valószínűsége valamilyen i, k értékekhez tartozó (3) kifejezés és feltevés szerint az egyes kötések bomlásai egymástól függetlenek, tehát ennek az utolsó esetnek a valószínűsége legalább két (3) alakú kifejezés szorzata, vagyis $o(\Delta t)$.

Az előbbieket alapján

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} P(a_k, t + \Delta t) = \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [1 - \\ - a_k (\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) \Delta t - a_{k+1} (\gamma_k^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+2)}) \Delta t - \dots - \\ - a_n (\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)}) \Delta t] + \\ + P(a_k + 1, t) (a_k + 1) (\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) \Delta t + \\ + \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 1, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [a_{k+1} (\gamma_1^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+1)}) + \\ + \dots + a_{2k-1} (\gamma_{k-1}^{(2k-1)} + \gamma_k^{(2k-1)}) + a_{2k+1} (\gamma_{k+1}^{(2k+1)} + \gamma_k^{(2k+1)}) + \\ + \dots + a_n (\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)})] \Delta t + \\ + \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 2, a_{k+1}, \dots, a_n) a_{2k} \gamma_k^{(2k)} \Delta t + o(\Delta t) \end{array} \right.$$

Mivel

$$\sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k, a_{k+1}, \dots, a_n, t) = P(a_k, t),$$

ezért ha ezt a tagot a másik oldalra átvisszük és elvégezzük a $\Delta t \rightarrow 0$ határmenetet, akkor a következő azonosságot kapjuk :

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dP(a_k, t)}{dt} &= - \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [a_k (\gamma_1^{(k)} + \\ &+ \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) + a_{k+1} (\gamma_1^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+1)}) + \dots + \\ &+ a_n (\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)})] + \\ &+ P(a_k + 1, t) (a_k + 1) (\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) + \\ &+ \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 1, a_{k+1}, \dots, a_n, t) [a_{k+1} (\gamma_1^{(k+1)} + \gamma_k^{(k+1)}) + \dots + \\ &+ a_{2k-1} (\gamma_{k-1}^{(2k-1)} + \gamma_k^{(2k-1)}) + a_{2k+1} (\gamma_{k+1}^{(2k+1)} + \gamma_k^{(2k+1)}) + \dots + \\ &+ a_n (\gamma_{n-k}^{(n)} + \gamma_k^{(n)})] + \sum_{a_{k+1}, \dots, a_n} P(a_k - 2, a_{k+1}, \dots, a_n, t) a_{2k} \gamma_k^{(2k)}. \end{aligned} \right.$$

Szorozzuk be (11) mindkét oldalát a_k -val és összegezzünk a_k -ra vonatkozólag, akkor a baloldalon $\frac{dN(k, t)}{dt}$ -t kapunk ; a jobboldalon figyelembe véve, hogy $a_k (a_k + 1) = (a_k + 1)^2 - (a_k + 1)$, az első sor első tagja és a második sor együtt $-(\gamma_1^{(k)} + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}) N(k, t)$ -t adnak és hasonló megfontolással belátható, hogy ha az első sor többi tagjait a többi sorok megfelelő tagjaival összefoglaljuk, akkor a következő differenciálegyenlet-rendszert kapjuk :

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dN(k, t)}{dt} &= - (\gamma_1^{(k)}(t) + \dots + \gamma_{k-1}^{(k)}(t)) N(k, t) + \\ &+ (\gamma_1^{(k+1)}(t) + \gamma_k^{(k+1)}(t)) N(k+1, t) + \dots + \\ &+ (\gamma_{n-k}^{(n)}(t) + \gamma_k^{(n)}(t)) N(n, t), \quad (k = 2, 3, \dots, n). \end{aligned} \right.$$

Abban az esetben, ha $\gamma_i^{(k)}(t)$ nem függ az időtől, vagyis ha $\gamma_i^{(k)}(t) = \lambda_i^{(k)}$ ahol $\lambda_i^{(k)}$ állandó, a (3) összefüggés a következő alakot nyeri :

$$(13) \quad \frac{P_i^{(k)}(t + \Delta t) - P_i^{(k)}(t)}{1 - P_i^{(k)}(t)} = \lambda_i^{(k)} \Delta t + o(\Delta t),$$

vagyis ebben az esetben annak a valószínűsége, hogy a kötés a $(t, t + \Delta t)$ idő alatt elbomoljék, feltéve, hogy a $(0, t)$ idő alatt még nem bomlott el, kis Δt esetén arányos ennek a kis időintervallumnak a hosszával és nem függ attól, hogy hol van elhelyezve a Δt szakasz az időtengelyen. Ha (12)-ben $\gamma_i^{(k)}(t)$ helyett mindenütt $\lambda_i^{(k)}$ -t írunk, akkor megkapjuk a *Simha* által közölt egyenleteket, amivel tehát ezen egyenletek fennállása statisztikusan igazolva van.

Vizsgáljuk meg most $\lambda_i^{(k)}$ szemléletes jelentését. Először (13) alapján határozzuk meg a $P_i^{(k)}(t)$ valószínűségeket. Mindkét oldalt Δt -vel osztva és elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határmenetet, azt kapjuk, hogy

$$(14) \quad \frac{dP_i^{(k)}(t)}{dt} / (1 - P_i^{(k)}(t)) = \lambda_i^{(k)}.$$

Ezt a differenciálegyenletet a $P_i^{(k)}(0) = 0$ feltétel mellett a

$$(15) \quad P_i^{(k)}(t) = 1 - e^{-\lambda_i^{(k)}t}$$

függvény oldja meg. Ez tehát a valószínűsége annak, hogy a $(0, t)$ idő alatt egy k -mer i -edik kötése elbomoljék. Számítsuk ki most a kötések átlagos élettartamát (15) alapján

$$(16) \quad \int_0^{\infty} t \frac{dP_i^{(k)}(t)}{dt} dt = \lambda_i^{(k)} \int_0^{\infty} t e^{-\lambda_i^{(k)}t} dt = \frac{1}{\lambda_i^{(k)}}.$$

$\lambda_i^{(k)}$ szemléletes jelentése tehát az, hogy a reciproknak értéke megadja akármelyik k -mer i -edik kötésének az átlagos élettartamát, ahol $N_i(k, t)$ egy eredetileg i -merből a $(0, t)$ idő alatt létrejött k -merek átlagos számát jelenti, amely a (10) összefüggésből kapható meg, ha ott k helyébe i -t írunk.

2. §

Egy speciális eset

Ebben a §-ban azt az esetet vizsgálom, amikor $\gamma_i^{(k)}(t) = \lambda(t)$, $P_i^{(k)}(t) = P(t)$ és k minden értékére.* Ez annyit jelent, hogy minden kötés egyenrangú, egyik sincs kitüntetve a másikkal szemben. Az 1. §-ban található feltevést, hogy az egyes kötések bomlásai egymástól függetlenül mennek végbe, továbbra is megtartom. Ki fogom számítani $\xi(k, t)$ ($k = 1, \dots, n$) várható értékét, szórását, valamint $\xi(i, t)$ és $\xi(k, t)$ korrelációs együtthatóját. Ahelyett, hogy a (12) differenciálegyenletrendszer megoldanám, ismét direkt úton fogok eljárni. Egyrészt azért, mert az 1. § (12) differenciálegyenletei nem lesznek állandó együtthatósak és megoldásuk ezért nehézkes lenne, másrészt pedig azért, mert a két utóbbi mennyiség kiszámításához az 1. § (12) egyenletrendszer nem is elegendő.

Ebben a §-ban a számításokat először mindig arra az esetre végzem el, amikor a $t = 0$ időpontban egyetlen n egységből álló láncmolekula van jelen, és az így kapott eredmények felhasználásával tárgyalom az általános esetet.

* $P(t)$ -t — t átlagos depolimerációs fokának is szokták nevezni, mert annak a valószínűsége, hogy egy $n - 1$ kötést tartalmazó lánc a $(0, t)$ idő alatt l helyen elszakadjon, $\binom{n-1}{l} P^l (1 - P)^{n-1-l}$ és így a $(0, t)$ idő alatt elszakadt kötések átlagos száma $(n - 1)P$. Ha ezt elosztjuk a kötések számával, megkapjuk $P(t)$ -t.

Először kiszámítom annak a valószínűségét, hogy a t időpontban a_1 monomer, ..., a_n n -mer van jelen. Ebben az esetben az el nem bomlott kötések száma :

$$(1) \quad a_2 + 2a_3 + \dots + (n-1)a_n = a_1 + 2a_2 + \dots + na_n - \sum_{i=1}^n a_i = n - \sum_{i=1}^n a_i$$

az elbomlott kötések száma pedig

$$(2) \quad n - 1 - \left(n - \sum_{i=1}^n a_i \right) = \sum_{i=1}^n a_i - 1.$$

Általában egy adott a_1 monomer-, a_2 dimer-, ..., a_n n -merből álló állapotból a többi hasonló állapotokat úgy kapjuk meg, ha képezzük az összes láncok minden olyan lehetséges permutációit, amelyekben az egyenlő hosszúságú láncokat azonos elemeknek tekintjük. Így az összes ilyen állapotok száma

$$(3) \quad \frac{(a_1 + a_2 + \dots + a_n)!}{a_1! a_2! \dots a_n!}$$

és ezért egy ilyen állapot létrejöttének a valószínűsége

$$(4) \quad P(a_1, \dots, a_n, t) = \frac{(1-P)^n}{P} \frac{(a_1 + \dots + a_n)!}{a_1! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{a_1 + \dots + a_n}$$

Nyilvánvaló, hogy

$$(5) \quad \frac{(1-P)^n}{P} \sum_{a_1 + 2a_2 + \dots + na_n = n} \frac{(a_1 + \dots + a_n)!}{a_1! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{a_1 + \dots + a_n} = 1$$

ahol az összegezés minden olyan a_1, \dots, a_n értékrendszerre van kiterjesztve, amelyre $a_1 + 2a_2 + \dots + na_n = n$. Ha $a_n = 1$, akkor $a_1 = a_2 = \dots = a_{n-1} = 0$ és így

$$(6) \quad P(0, \dots, 0, 1, t) = (1-P)^{n-1}$$

Jelöljük $N_i(k, t)$ -vel az egy i -merből a $(0, t)$ idő alatt keletkezett k -merek átlagos számát, akkor (6) alapján, mivel csak az $a_n = 1$ és $a_n = 0$ esetek lehetségesek,

$$(7) \quad N_n(n, t) = (1-P(t))^{n-1}$$

Legyen most $1 \leq k \leq n-1$. (4) alapján a k -merek számának várható értéke :

$$(8) \quad N_n(k, t) = \frac{(1-P)^n}{P} \sum_{a_1 + 2a_2 + \dots + na_n = n} a_k \frac{(a_1 + \dots + a_n)!}{a_1! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{a_1 + \dots + a_n}$$

Nyilván elegendő az összegezést az a_1, \dots, a_n értékrendszerek közül csak azokra elvégezni, amelyekben $a_k \neq 0$. Ennek alapján

$$(9) \left\{ \begin{aligned} N_n(k, t) &= \\ &= \frac{(1-P)^n}{P} \sum_{a_1+2a_2+\dots+na_n=n} \frac{(a_1+\dots+a_n)!}{a_1! \dots (a_k-1)! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_n} = \\ &= (1-P)^{n-1} \sum_{a_1+2a_2+\dots+k(a_k-1)+\dots+na_n=n-k} (a_1+\dots+a_k-1+\dots+a_n) \\ &\quad \frac{(a_1+\dots+a_k-1+\dots+a_n)!}{a_1! \dots (a_k-1)! \dots a_n!} \cdot \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_k-1+\dots+a_n} + \\ &+ (1-P)^{n-1} \sum_{a_1+2a_2+\dots+k(a_k-1)+\dots+na_n=n-k} \frac{(a_1+\dots+a_k-1+\dots+a_n)!}{a_1! \dots (a_k-1)! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_k-1+\dots+a_n} \end{aligned} \right.$$

Jelöljük az $a_1, \dots, a_k-1, \dots, a_n$ értékeket $b_1, \dots, b_k, \dots, b_n$ -nel. Mivel a b_1, \dots, b_n értékek nem negatívak, $b_1+2b_2+\dots+nb_n=n-k$ csak úgy állhat fenn, ha $b_1+2b_2+\dots+(n-k)b_{n-k}=n-k$ és $b_{n-k+1}=\dots=b_n=0$. Így (9) szerint a k -merek számának várható értéke:

$$(10) \left\{ \begin{aligned} N_n(k, t) &= P(1-P)^{k-1} \frac{(1-P)^{n-k}}{P} \cdot \\ &\cdot \sum_{b_1+2b_2+\dots+(n-k)b_{n-k}=n-k} (b_1+\dots+b_{n-k}) \frac{(b_1+\dots+b_{n-k})!}{b_1! \dots b_{n-k}!} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{b_1+\dots+b_{n-k}} + \\ &+ P(1-P)^{k-1} \frac{(1-P)^{n-k}}{P} \sum_{b_1+2b_2+\dots+(n-k)b_{n-k}=n-k} \frac{(b_1+\dots+b_{n-k})!}{b_1! \dots b_{n-k}!} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{b_1+\dots+b_{n-k}} \end{aligned} \right.$$

(5) alapján (10) második sora $P(1-P)^{k-1}$ -gyel egyenlő, az első sora pedig a $P(1-P)^{k-1}$ szorzótól eltekintve nem más, mint egy (eredetileg) $n-k$ -merből keletkezett összes láncok átlagos száma. Ezt egyszerű meggondolással kiszámíthatjuk.

A keletkezett láncmolekulák száma mindig eggyel több, mint az elbomlott kötések száma. Ha tehát kiszámítjuk az elbomlott kötések átlagos számát és ezt az értéket megnöveljük 1-gyel, akkor megkapjuk az összes keletkezett láncmolekulák átlagos számát. Mivel egy $n-k$ -merben $n-k-1$ kötés van, tehát annak a valószínűsége, hogy ezek közül pontosan l bomolják el a $(0, t)$ idő alatt

$$(11) \quad \binom{n-k-1}{l} P^l (1-P)^{n-k-1-l}$$

és az így elbomlott kötések átlagos száma

$$(12) \quad \sum_{l=0}^{n-k-1} l \binom{n-k-1}{l} P^l (1-P)^{n-k-1-l} = (n-k-1)P$$

Vagyis a keletkezett láncmolekulák átlagos száma

$$(13) \quad (n-k-1)P + 1$$

(10) és (13) alapján a k -merek számának a várható értéke :*

$$(14) \quad N_n(k, t) = P(1-P)^{k-1}(2 + (n-k-1)P), \quad (1 \leq k \leq n-1).$$

Abban az esetben, ha $\lambda(t) = \lambda$ állandó, az 1. § (15) képletéhez hasonlóan

$$(15) \quad P(t) = 1 - e^{-\lambda t},$$

ahol $\frac{1}{\lambda}$ megadja egy kötés átlagos élettartamát :

$$(16) \quad \int_0^{\infty} t P'(t) dt = \frac{1}{\lambda}.$$

Jelentse $N(k, t)$ a polimerben a t időpontban található összes k -merek számának a várható értékét, $N_i(k, t)$ ($k = 1, 2, \dots, i$; $i = 1, 2, \dots, n$) pedig az egy (eredetileg) i -merből a $(0, t)$ idő alatt létrejött összes k -merek számának a várható értékét, akkor (7) és (14) alapján

$$(17) \quad \begin{cases} N(k, t) = N(k, 0)(1-P)^{k-1} + \sum_{i=k+1}^n N(i, 0)P(1-P)^{i-1}(2 + (i-k-1)P) \\ N(n, t) = N(n, 0)(1-P)^{n-1} \end{cases}$$

Számítsuk ki most a k -merek számának a szórását, miközben csak egy, n egységből álló láncmolekulát tekintünk. (4) alapján ($\sigma_n(k, t)$ -vel jelölve ezt a mennyiséget) :

$$(18) \quad \begin{cases} \sigma_n^2(k, t) + N_n^2(k, t) = \sum_{a_1+2a_2+\dots+na_n=n} a_k^2 P(a_1, \dots, a_n, t) = \\ = \sum_{a_1+2a_2+\dots+na_n=n} a_k(a_k-1) \frac{(a_1 + \dots + a_n)! (1-P)^n}{a_1! \dots a_n! P} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_n} + \\ + N_n(k, t) \end{cases}$$

* Ezek a formulák megegyeznek az *E. W. Montroll* és *R. Simha* által levezetettekkel.

(18) második sorában az összegezést elegendő azon értékrendszerekre elvégezni, amelyekben $a_k \neq 0$ és $a_k \neq 1$. Legyen először $2k < n$. (18) alapján

$$\begin{aligned}
 & \sigma_n^2(k; t) + N_n^2(k, t) - N_n(k, t) = P(1-P)^{n-2}. \\
 (19) \quad & \cdot \sum_{a_1+2a_2+\dots+na_n=n} (a_1 + \dots + a_n)(a_1 + \dots + a_n - 1) \\
 & \frac{(a_1 + \dots + a_n - 2)!}{a_1! \dots (a_k - 2)! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{a_1 + \dots + a_n - 2} = \\
 & = P(1-P)^{n-2} \sum_{a_1+2a_2+\dots+k(a_k-2)+\dots+na_n=n-2k} (a_1 + \dots + a_k - 2 + \dots + a_n - 1 + 3) \\
 & (a_1 + \dots + a_k - 2 + \dots + a_n - 1 + 2) \cdot \\
 & \cdot \frac{(a_1 + \dots + a_k - 2 + \dots + a_n)!}{a_1! \dots (a_k - 2)! \dots a_n!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{a_1 + \dots + a_k - 2 + \dots + a_n}
 \end{aligned}$$

Ha (19)-ben bevezetjük az $a_1, \dots, a_k - 2, \dots, a_n$ számokra a b_1, \dots, b_n jelölést, az összegezésben nyilván csak b_1, \dots, b_{n-2k} szerepel, $b_{n-2k+1} = \dots = b_n = 0$.

Vegyük figyelembe, hogy $b_1 + \dots + b_{n-2k} - 1$ az elbomlott kötések számát adja meg az (eredetileg) $n - 2k$ egységből álló lánemolekulára vonatkozólag. Az elbomlott kötések száma pedig binomiális eloszlást követ $(n - 2k - 1)P$ átlaggal és $(n - 2k - 1)P(1 - P)$ szórásnégyzettel. Ennek alapján

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned}
 & P^2(1-P)^{2(k-1)} \frac{(1-P)^{n-2k}}{P} \sum_{b_1+2b_2+\dots+(n-2k)b_{n-2k}=n-2k} (b_1 + \dots + \\
 & + b_{n-2k} - 1)^2 \frac{(b_1 + \dots + b_{n-2k})!}{b_1! \dots b_{n-2k}!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{b_1 + \dots + b_{n-2k}} = \\
 & = P^2(1-P)^{2(k-1)} ((n-2k-1)P(1-P) + (n-2k-1)^2 P^2)
 \end{aligned} \right.$$

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned}
 & 5P^2(1-P)^{2(k-1)} \frac{(1-P)^{n-2k}}{P} \sum_{b_1+2b_2+\dots+(n-2k)b_{n-2k}=n-2k} (b_1 + \dots + \\
 & + b_{n-2k} - 1) \frac{(b_1 + \dots + b_{n-2k})!}{b_1! \dots b_{n-2k}!} \left(\frac{P}{1-P} \right)^{b_1 + \dots + b_{n-2k}} = \\
 & = 5P^2(1-P)^{2k-1} (n-2k-1)P
 \end{aligned} \right.$$

és így

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned}
 & \sigma_n^2(k, t) = N_n(k, t) - N_n^2(k, t) + P^2(1-P)^{2(k-1)} \cdot \\
 & \cdot ((n-2k-1)^2 P^2 + (n-2k-1)P(6-P) + 6)
 \end{aligned} \right.$$

Ha $n = 2k$, akkor a szórást a következőképpen számíthatjuk ki: $\zeta_n(k, t)$ csak a 0 és 2 értékeket veheti fel,* az utóbbit $P(1 - P)^{2(k-1)}$ valószínűséggel. (14) figyelembevételével

$$(23) \quad \sigma_n^2(k, t) = 4P(1 - P)^{2(k-1)} - P^2(1 - P)^{2(k-1)}(2 + (k-1)P)^2.$$

Ha pedig $2k > n$, akkor $\zeta_n(k, t)$ csak a 0 és 1 értéket veszi fel, mégpedig az utóbbit $P(1 - P)^{k-1}(2 + (n - k - 1)P)$ valószínűséggel. Ugyanis egy n -merből egy k -mer úgy keletkezhetik (ha $k > \frac{n}{2}$), hogy vagy az első, vagy az utolsó k egység válik le egészben, vagy a lánc közepéből szakad ki egy k -mer; az utóbbi $n - k - 1$ módon lehetséges. (14) figyelembevételével

$$(24) \quad \sigma_n^2(k, t) = P(1 - P)^{k-1}(2 + (n - k - 1)P)(1 - P(1 - P)^{k-1}(2 + (n - k - 1)P)).$$

Ha eredetileg $N(n, 0)$ n -merünk van, akkor tekintve, hogy az egyes láncok bomlásai egymástól függetlenül mennek végbe, a különböző láncokból származó k -merek számai egymástól független valószínűségi változók, tehát szórásnégyzeteik összeadódnak és így az összes k -merek számának a szórásnégyzetét úgy kapjuk meg, hogy a (22), (23) és a (24) kifejezéseket $N(n, 0)$ -val megszorozzuk. Ha pedig a 0 időpontban $N(l, 0)$ l -merünk van ($l = 1, \dots, n$), akkor az összes k -merek szórásnégyzetét a következő kifejezés adja

$$(25) \quad \sigma^2(k, t) = \sum_{i=k}^n N(i, 0) \sigma_i^2(k, t),$$

Most megbecsülöm a $\sigma^2(k, t)/N^2(k, t)$ hányados nagyságrendjét. Egyszerűség kedvéért arra az esetre szorítokozom, amikor $N(l, 0) = 0$, ha $l = 1, 2, \dots, n - 1$. Legyen először $k < \frac{n}{2}$, (17), (22) és (25) alapján

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^2(k, t)}{N^2(k, t)} &= \frac{N(n, 0) \sigma_n^2(k, t)}{N^2(n, 0) N_n^2(k, t)} \\ &= \frac{P(1 - P)^{k-1}(2 + (n - k - 1)P) + P^2(1 - P)^{2(k-1)}(n - 2k - 1)^2}{N(n, 0) P^2(1 - P)^{2(k-1)}(2(n - k - 1)P)^2} + \\ &+ \frac{P^2(1 - P)^{2(k-1)}((n - 2k - 1)P((6 - P + 6 - (2 + (n - k - 1)P)^2))}{N(n, 0) P^2(1 - P)^{2(k-1)}(2(n - k - 1)P)^2} < \\ &< \frac{1}{N(n, 0) N_n(k, t)} + \frac{1}{N(n, 0)} = \frac{1}{N(k, t)} + \frac{1}{N(n, 0)} \end{aligned}$$

és így

$$(26) \quad \frac{\sigma^2(k, t)}{N^2(k, t)} < \frac{1}{N(k, t)} + \frac{1}{N(n, 0)}$$

* $\zeta_n(k, t)$ jelöli az egy láncmolekulából keletkezett k -merek számát a t időpontban.

Ha $2k = n$, akkor (23) alapján

$$(27) \quad \frac{\sigma^2(k, t)}{N^2(k, t)} < \frac{2}{PN(n, 0)},$$

ha pedig $k > \frac{n}{2}$ akkor (24) alapján

$$(28) \quad \frac{\sigma^2(k, t)}{N^2(k, t)} < \frac{1}{N(k, t)} - \frac{1}{N(n, 0)} < \frac{1}{N(k, t)} + \frac{1}{N(n, 0)}.$$

Jelöljük $\zeta(k, t)$ -vel az összes k -merek számát a t időpontban és alkalmazzuk a Csebisev-egyenlőtlenséget az $N(k, t)$ körüli ingadozások megbecslésére. Eszerint

$$(29) \quad P\left(|\zeta(k, t) - N(k, t)| > \frac{N(k, t)}{10^s}\right) \leq \frac{10^s \sigma^2(k, t)}{N^2(k, t)}.$$

(26), (28) és (29) alapján, továbbá, ha $2k \neq n$ és $N(k, t)/10^s = A$, akkor

$$(30) \quad P(|\zeta(k, t) - N(k, t)| > A) \leq \frac{1}{A} + \frac{1}{N(n, 0)}.$$

Végül kiszámítom az i és k -merek számának a korrelációs együtthatóját $\varrho[\zeta(i, t), \zeta(k, t)]$ -t, ($i \neq k$). Felteszem, hogy $N(l, 0) = 0$ ($l = 1, \dots, n-1$). Az előbb mondottak szerint

$$(31) \quad \xi(i, t) = \sum_{r=1}^{N(n, 0)} \xi_n^{(r)}(i, t), \quad \xi(k, t) = \sum_{r=1}^{N(n, 0)} \xi_n^{(r)}(k, t),$$

ahol $\xi_n^{(r)}(i, t)$ és $\xi_n^{(r)}(k, t)$ az r -edik n -merből származott i és k -merek számát jelentik.

$\xi_n^{(l)}(i, t)$ és $\xi_n^{(r)}(k, t)$ ($l \neq r$; $i, k = 1, \dots, n$) függetlenek, tekintve, hogy a láncok bomlásai egymástól függetlenül mennek végbe, ezért, mint könnyen belátható,

$$(32) \quad \varrho(\xi(i, t), \xi(k, t)) = \varrho(\xi_n^{(r)}(i, t), \xi_n^{(r)}(k, t), (r = 1, \dots, N(n, 0))).$$

A továbbiakban éppen ezért a felső indexet elhagyom és csak egyetlen láncmolekulával foglalkozom. Mivel

$$(33) \quad \varrho(\xi_n(i, t), \xi_n(k, t)) = \frac{M(\xi_n(i, t) \cdot \xi_n(k, t)) - N_n(i, t) N_n(k, t)}{\sigma_n(i, t) \sigma_n(k, t)},$$

tehát csupán $M(\xi_n(i, t) \cdot \xi_n(k, t))$ -t kell kiszámítani.

Ha $i + k > n$, akkor $M(\xi_n(i, t) \cdot \xi_n(k, t)) = 0$, tekintve, hogy ebben az esetben vagy i vagy k 0-val egyenlő. Ha $i + k = n$, akkor

$$(34) \quad M(\xi_n(i, t) \cdot \xi_n(k, t)) = P(\xi_n(i, t) = 1, \xi_n(k, t) = 1) = \begin{cases} P(1-P)^{i+k-2} \\ 2P(1-P)^{i+k-2} \end{cases}$$

aszerint, hogy $i = k$ illetve $i \neq k$.

Végül az $i + k < n$ esetben $M(\xi_n(i, t) \xi_n(k, t))$ kiszámítására a $\sigma_n^2(k, t)$ kiszámításánál használt módszer szószerint alkalmazható. Ha az ott szereplő megfontolásokat végigvisszük, akkor azt kapjuk, hogy

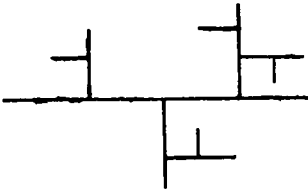
$$(35) \quad \begin{cases} M(\xi_n(i, t) \cdot \xi_n(k, t)) = P^2(1-P)^{i+k-2} [(n-i-k-1)P(1-P) + \\ + (n-i-k-1)^2 P^2 + 5(n-i-k-1)P + 6]. \end{cases}$$

Könnyen belátható, hogy ha $P(t) \rightarrow 1$ ha $t \rightarrow \infty$ (ami a $P(t) = 1 - e^{-\lambda t}$ esetben teljesül), akkor

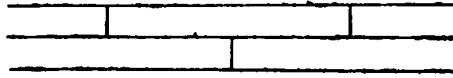
$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(\xi(i, t) \cdot \xi(k, t)) = 0, \quad (i \neq k; \quad i, k = 1, \dots, n).$$

4. §. Az átlagos molekulatömeg kiszámítása

Ebben a §-ban nem teszem fel, hogy a vegyületben szereplő molekulák lineárisak, hanem tetszőleges alakúak is lehetnek, csupán azt kötöm ki, hogy az elbomlás szempontjából minden egyes kötés egyenrangú és egy kötés szakadása által a molekula kettéfelé válik. A tekintendő molekulák tehát lehetnek elágazók (2. ábra), de nem lehetnek hálózatosak (3. ábra).



2. ábra



3. ábra

Felteszem még, hogy az egyes kötések bomlásai egymástól függetlenül mennek végbe (ebből következik, hogy az egyes molekulák is egymástól függetlenül bomlanak és hogy a bomlás szempontjából minden kötés egyenrangú, függetlenül attól, hogy milyen nagyságú és alakú molekulában és ott is milyen helyen található.)

Egyszerűség kedvéért előbb azt az esetet vizsgálom, amikor a $t = 0$ időpontban $N(n, 0)$ számú n -mer van jelen. ($N(n, 0)$ -t röviden N -nel fogom jelölni.)

Ha — mint az előbbi §-ban $\xi(k, t)$ jelenti a k -merek számát a t időpontban, akkor az átlagos molekulatömeget ugyanebben az időpontban a következő kifejezés adja meg:

$$(1) \quad \frac{\xi(1, t) + 2\xi(2, t) + \dots + n\xi(n, t)}{\xi(1, t) + \xi(2, t) + \dots + \xi(n, t)}$$

(1) számlálója minden t időpontban nN -nel egyenlő, hiszen a bomlási folyamat közben az egységek száma nem változik, tehát (1) a következő alakba írható:

$$(2) \quad \frac{nN}{\xi(1, t) + \xi(2, t) + \dots + \xi(n, t)}$$

(2) nevezője nem más, mint a t időpontban jelenlévő összes molekulák száma. Jelöljük ezt $\zeta(t)$ -vel. A feladatunk tehát $M\left(\frac{nN}{\zeta(t)}\right)$ -nek a kiszámítása.*

Képzeld el a molekulákat 1-től N -ig megszámozva. Ha a k -adik molekulában a $(0, t)$ idő alatt elbomlott kötések számát a_k -val jelöljük, akkor $a_k + 1$ megadja a k -adik molekulából a $(0, t)$ idő alatt keletkezett összes molekulák számát és $a_1 + \dots + a_N + N$ pedig nem más, mint a t időpontban jelenlévő összes molekulák száma. Ki kell számítani tehát annak a valószínűségét, hogy a $(0, t)$ idő alatt az első molekulában a_1, \dots , az N -edikben a_N kötés szakad el.

Mivel feltettem, hogy minden egyes kötés egyenrangú, tehát mindegyikre vonatkozólag ugyanannyi annak a valószínűsége, hogy a $(0, t)$ idő alatt elbomoljék. Jelölje ezt a valószínűséget $P(t)$, ($P(0) = 0$). Annak a valószínűsége, hogy az első molekulában a_1, \dots , az N -edikben a_N kötés bomoljék el a $(0, t)$ idő alatt — az egyes kötések és az egyes molekulák egymástól függetlenül történő bomlásai következtében — a következő kifejezéssel egyenlő:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \prod_{k=1}^N \binom{n-1}{a_k} [P(t)]^{a_k} (1-P(t))^{n-1-a_k} = \\ & = (1-P)^{N(n-1)} \prod_{k=1}^N \binom{n-1}{a_k} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_k} = \\ & = \frac{(1-P)^{nN}}{P^N} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_N-N} \prod_{k=1}^N \binom{n-1}{a_k} \end{aligned} \right.$$

(3) alapján

$$(4) \quad M\left(\frac{nN}{\xi(t)}\right) = nN \frac{(1-P)^{nN}}{P^N} \sum_{\substack{0 \leq a_k \leq n-1 \\ 1 \leq k \leq N}} \frac{1}{a_1 + \dots + a_N + N} \left(\frac{P}{1-P}\right)^{a_1+\dots+a_N+N} \prod_{k=1}^N \binom{n-1}{a_k}$$

* Lineáris láncokra vonatkozólag R. Simha [2] úgy kívánja kiszámítani $M\left(\frac{1}{\xi(t)}\right)$ -t, hogy ezt az értéket azonosítja $\frac{1}{M(\xi(t))}$ -vel, ami nyilvánvalóan helytelen.

Mivel egyenlő a jobboldalon levő összeg. Jelöljük x -szel $\frac{1-t}{1-P}$ -t és differenciáljunk x szerint, akkor ha magát az összeget $f(x)$ -szel jelöljük:

$$(5) \quad f(x) = \sum_{\substack{0 \leq \gamma_k \leq n-1 \\ 1 \leq k \leq N}} \frac{1}{a_1 + \dots + a_N + N} x^{a_1 + \dots + a_N + N} \prod_{k=1}^N \binom{n-1}{a_k},$$

azt kapjuk, hogy

$$(6) \quad f'(x) = x^{N-1} (1+x)^{N(n-1)}.$$

Mivel $P(0) = 0$, tehát $f(0) = 0$, mert csak így kapunk (4) által véges értéket. Ebből viszont (6) alapján következik, hogy

$$(7) \quad f(x) = \int_0^x z^{N-1} (1+z)^{N(n-1)} dz,$$

tehát

$$(8) \quad f\left(\frac{P}{1-P}\right) = \int_0^{\frac{P}{1-P}} z^{N-1} (1+z)^{N(n-1)} dz.$$

Alkalmazva a $z = \frac{Pu}{1-Pu}$ helyettesítést, (8) a következő alakot veszi fel:

$$(9) \quad f\left(\frac{P}{1-P}\right) = P^N \int_0^1 \frac{u^{N-1}}{(1-Pu)^{nN+1}} du.$$

Ismeretes,* hogy az

$$(10) \quad F(\alpha, \beta, \gamma, v) = 1 + \frac{\alpha \cdot \beta}{\gamma \cdot 1} v + \frac{\alpha \cdot (\alpha + 1) \beta (\beta + 1)}{\gamma (\gamma + 1) 1 \cdot 2} v^2 + \dots$$

hipergeometriai függvény előállítható a következő integrálalakban:

$$(11) \quad F(\alpha, \beta, \gamma, v) = \frac{1}{B(\beta, \gamma - \beta)} \int_0^1 t^{\beta-1} (1-t)^{\gamma-\beta-1} (1-vt)^{-\alpha} dt,$$

ha $\gamma > \beta > 0$, ahol $B(r, s)$ az Euler-féle beta-függvényt jelenti:

$$(12) \quad B(r, s) = \int_0^1 x^{r-1} (1-x)^{s-1} dx$$

* Lásd pl. [4] 416. oldal.

(9) és (11) összehasonlításából látható, hogy $f\left(\frac{P}{1-P}\right)$ a következő alakra hozható ($\alpha = nN + 1$, $\beta = N$, $\gamma = N + 1$):

$$(13) \quad f\left(\frac{P}{1-P}\right) = \frac{P^N}{N} F(nN + 1, N, N + 1, P)$$

és így az átlagos molekulatömeg várható értéke

$$(14) \quad M\left(\frac{nN}{\xi(t)}\right) = n(1-P)^{nN} F(nN + 1, N, N + 1, P).$$

Tekintsük most az $F(nN + 1, N, N + 1, P)$ kifejezést. Egy Gauss-tól származó* rekurrens formula szerint

$$(15) \quad \begin{cases} \gamma(\gamma + 1) F(\alpha, \beta, \gamma, v) - \gamma(\gamma + 1) F(\alpha + 1, \beta, \gamma + 1, v) + \\ + \beta(\gamma - \alpha)v F(\alpha + 1, \beta + 1, \gamma + 2, v) = 0 \end{cases}$$

Ha elvégezzük az $\alpha = nN$, $\beta = N$, $\gamma = N$, $v = P$ helyettesítést és figyelembe vesszük, hogy

$$(16) \quad F(nN, N, N, P) = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{nN + k - 1}{k} P^k = \frac{1}{(1-P)^{nN}},$$

akkor azt kapjuk, hogy

$$(17) \quad \frac{N + 1}{(1-P)^{nN}} = (N + 1 + N(n-1)P) F(nN + 1, N, N + 1, P) + \\ + N(n-1)P\delta,$$

ahol $\delta = F(nN + 1, N + 1, N + 2, P) - F(nN + 1, N, N + 1, P)$.

Szorozzuk be (17) mindkét oldalát $n(1-P)^{nN}$ -nel, akkor ha $M\left(\frac{nN}{\xi(t)}\right)$ helyett röviden csak M -et írunk, (14) figyelembevételével a következő kifejezést kapjuk:

$$(18) \quad n(N + 1) = (N + 1 + N(n-1)P)M + nN(n-1)P(1-P)^{nN}\delta.$$

Ha mindkét oldalt $N + 1 + (n-1)P$ -vel osztjuk, azt kapjuk, hogy**

$$(19) \quad M = \frac{n}{1 + (n-1)P} + \left(\frac{n(N + 1)}{N + 1 + N(n-1)P} - \frac{n}{1 + (n-1)P} \right) \\ - \frac{n(n-1)NP(1-P)^{nN}\delta}{N + 1 + N(n-1)P} = \frac{n}{1 + (n-1)P} + R_1 - R_2.$$

* Lásd pl. [4] 420. oldal.

** A Simha által végzett számítások az itt tárgyalt esetre vonatkoznak és a végeredmény megegyezik M kifejezésének első tagjával $\frac{n}{1 + (n-1)P}$ -vel. A pontos elméleti érték ettől eltér. A két érték közötti különbség: R a legfontosabb esetekben elég kicsiny.

Becsüljük meg most először δ -t, majd $R = R_1 - R_2$ -t.

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta &= F(nN + 1, N + 1, N + 2, P) - F(nN + 1, N, N + 1, P) = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \binom{nN + k}{k} P^k \left(\frac{N + 1}{N + 1 + k} - \frac{N}{N + k} \right) < \\ &< \sum_{k=1}^{\infty} \binom{nN + k}{k} \frac{k}{(N + k)^2} < \\ &< \frac{1}{nN} P \sum_{k=1}^{\infty} \binom{nN + k - 2}{k - 1} \left(\frac{nN + k}{N + k} \right)^2 P^{k-1} < \\ &< \frac{nP}{N(1 - P)^{nN}}. \end{aligned} \right.$$

(19) és (20) alapján

$$(21) \quad |R| < R_1 + R_2 < \frac{n(n-1)P}{N+1} + \frac{n^2P}{N} < \frac{2n^2P}{N}.$$

A gyakorlatilag előforduló esetekben $n \leq 10^3$, $N \geq 10^{22}$, tehát

$$(22) \quad R < 2P \cdot 10^{-10}$$

Ha tehát M -et az

$$\frac{n}{1 + (n-1)P}$$

kifejezéssel helyettesítjük, legfeljebb $\frac{2n^2P}{N}$ hibát követünk el.

Nézzük meg, hogy R legfeljebb hányadrésze M -nek. Mivel $\frac{x}{1-x} < 2x$, ha $x < \frac{1}{2}$, tehát ha $(R_1 + R_2) \frac{1 + (n-1)P}{n} < \frac{1}{2}$, akkor

$$(23) \quad \left| \frac{\frac{R}{\frac{n}{1 + (n-1)P} + R}}{\frac{R_1 + R_2}{\frac{n}{1 + (n-1)P} + R_1 - R_2}} \right| < \frac{R_1 + R_2}{\frac{n}{1 + (n-1)P} + R_1 - R_2} < \\ < 2(R_1 + R_2) \frac{1 + (n-1)P}{n} < 4P \frac{n^2}{N},$$

vagyis a relatív hiba is igen kicsiny, ha n^2 kicsiny N -hez képest.

Tekintsük most a problémát általánosan, azaz tegyük fel, hogy a $t = 0$ időpontban $N(1, 0)$ monomer, $N(2, 0)$ dimer, ..., $N(n, 0)$ n -mer van jelen. Jelen esetben annak a valószínűségét, hogy a $(0, t)$ idő alatt (ha az ugyan-

annyi egységet tartalmazó molekula-csoporton belül az egyes molekulákat megszámozva képzeljük el) az első dimerben $a_1^{(2)}, \dots$, az utolsóban $a_N^{(2)}, \dots$, az első n -merben $a_1^{(n)}, \dots$, az utolsóban $a_N^{(n)}$ kötés szakad el, a következő kifejezés adja meg:

$$(24) \quad \prod_{k=2}^n \prod_{l=1}^{N(k,0)} \binom{k-1}{a_l^{(k)}} P a_l^{(k)} (1-P)^{k-1-a_l^{(k)}}$$

(24) alapján, ha $M(t)$ -vel jelöljük az átlagos molekulatömeg várható értékét a t időpontban, akkor

$$(25) \quad M(t) = \frac{\sum_{r=1}^n r N(r, 0)}{\sum_{\substack{0 \leq a_i^{(j)} \leq j-1 \\ 1 \leq i \leq N(j,0) \\ 2 \leq j \leq n}} \sum_{r=2}^n \sum_{s=1}^n a_s^{(r)} + \sum_{r=1}^n N(r, 0)} \prod_{k=2}^n \prod_{l=1}^{N(k,0)} \binom{k-1}{a_l^{(k)}} P a_l^{(k)} (1-P)^{k-1-a_l^{(k)}}$$

Ha bevezetjük a következő jelöléseket:

$$(26) \quad \sum_{r=2}^n \sum_{s=1}^{N(r,0)} a_s^{(r)} = K, \quad \sum_{k=1}^n N(k, 0) = N, \quad \sum_{k=1}^n k N(k, 0) = N',$$

akkor (25) a következő alakra hozható:

$$(27) \quad M(t) = S N' (1-P)^{N'-N} \sum_{a_i^{(j)}} \left(\frac{P}{1-P} \right)^K \frac{1}{K+N} \prod_{k=2}^n \prod_{l=1}^{N(k,0)} \binom{k-1}{a_l^{(k)}}.$$

27)-ben az összegezés ugyanazon $a_i^{(j)}$ értékekre van kiterjesztve mint (25)-ben.

Az előzőkhöz hasonlóan belátható, hogy (27) a következő alakra hozható:

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} M(t) &= N' \frac{(1-P)^{N'}}{P^N} \int_0^{\frac{P}{1-P}} z^{N-1} (1+z)^{N'-N} dz = \\ &= M(0) (1-P)^{N'} F(N', N, N+1, P) \end{aligned} \right.$$

ahol $M(0)$ jelenti az átlagos molekulatömeget a 0 időpontban, N' az összes egységek számát (ez t -vel nem változik), N pedig az összes molekulák számát a 0 időpontban.

Tekintsük most ismét a (15) rekurrens összefüggést. Ha behelyettesítjük az $\alpha = N'$, $\beta = N$, $\gamma = N$, $v = P$ értékeket, akkor azt kapjuk, hogy

$$(29) \quad \frac{N(N+1)}{(1-P)^{N'}} = N(N+1)F(N'+1, N, N+1, P) + \\ + (N'-N)NP(F(N'+1, N, N+1, P) + \delta),$$

ahol

$$(30) \quad \delta = F(N'+1, N+1, N+2, P) - F(N'+1, N, N+1, P).$$

Szorozzuk meg (29) mindkét oldalát $M(0)(1-P)^{N'}/N$ -nel, akkor azt kapjuk, hogy

$$(31) \quad (N+1)M(0) = (N+1)M(t) + (N'-N)PM(t) + \\ + M(0)(N'-N)(1-P)^{N'}P\delta.$$

Innen

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} M(t) &= \frac{(N+1)M(0)}{N+1+(N'-N)P} - \frac{M(0)(N'-N)(1-P)^{N'}P\delta}{N+1+(N'-N)P} = \\ &= \frac{(N+1)M(0)}{N+1+(N'-N)P} - R. \end{aligned} \right.$$

Foglalkozunk most az R maradéktaggal. Legelőször becsljük meg δ -t.

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta &= F(N'+1, N+1, N+2, P) - F(N'+1, N, N+1, P) = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \binom{N'+k}{k} P^k \left(\frac{N+1}{N+1+k} - \frac{N}{N+k} \right) = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \binom{N'+k}{k} P^k \frac{k}{(N+k)(N+1+k)} \end{aligned} \right.$$

Mivel $N' \geq N$, tehát

$$(34) \quad \frac{(N'+k)(N'+k-1)}{(N+k)(N+1+k)} < \left(\frac{N'+k}{N+k} \right)^2 \leq \left(\frac{N'}{N} \right)^2 = M^2(0)$$

és így

$$(35) \quad \delta < \frac{1}{N'} P M^2(0) \sum_{k=1}^{\infty} \binom{N' + k - 2}{k - 1} = \frac{P M^2(0)}{N' (1 - P)^{N'}}$$

(35) alapján

$$(36) \quad R = \frac{M(0) (N' - N) (1 - P)^{N'} P \delta}{N + 1 + (N' - N) P} < \frac{M^3(0) P^2}{(N + 1)} < \frac{n^3 P^2}{N}$$

Végül becsüljük meg a relatív hibát, ha $M(t)$ értékét $M(t) + R$ -rel, helyettesítjük. (36) utolsó tagját használva, és figyelembevételével, hogy $N' \leq nN$, következik, hogy

$$(37) \quad \frac{R}{M(t)} = \frac{R}{\frac{(N + 1) M(0)}{N + 1 + (N' - N) P} - R} < 2R \frac{N + 1 + (N' - N) P}{(N + 1) M(0)} < < \frac{2n^3 P^2}{N},$$

feltéve, hogy

$$R \frac{N + 1 + (N' - N) P}{(N + 1) M(0)} < \frac{1}{2}.$$

IRODALOM

- [1] E. W. Montroll R. Simha: Theory of depolymerization of long chain molecules (Journal of Chem. Physics, vol. 8. 1940, 721—727. o.)
 [2] R. Simha: Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers. (Journal of Applied Physics, vol. 12. 1941. 569—578. o.)
 [3] H. Mark R. Raff: High polymeric reactions (High polymers III. New-York 1941.)
 [4] И. М. Рыжик, И. Ц. Градштейн: Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений (Москва—Ленинград 1951).

ТЕОРЕТИКО-ВЕРОЯТНОСТНАЯ ТРАКТОВКА ПРОЦЕССА РАСПАДА ДЛИННЫХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

А. Прекопа

Резюме

Р. Симга в одной из своих работ приводит для процесса распада длинных цепных молекул, систему дифференциальных уравнений для функции дающие изменение числа цепных молекул различной длины по времени. Правильность этой системы уравнений. Р. Симга не обосновывает.

В § 1. доказывается и обобщается уравнение Симги статистическим путем.

В § 2. рассматривается специальный случай процесса распада, где все соединения являются равноправными. Вычислены также дисперсия числа цепных молекул различной длины и коэффициент корреляции между ними.

В § 3. автор занимается вычислением среднего значения среднего количества молекул, и оценивает отклонение упомянутой формулы от приближенной формулы полученной ранее другими авторами.

STATISTICAL TREATMENT OF THE DEGRADATION PROCESS OF LONG CHAIN POLYMERS

A. PRÉKOFA

Summary

The problem of the size distribution of degradation products, generated by the splitting of long chains, has been considered by R. Simha. A system of linear differential equations was introduced, in which the unknown functions are the numbers of k -mers as functions of the time. However no proof for the validity of these equations was given.

§ 1. contains a statistical justification of the mentioned system of differential equations.

In § 2. a special case is considered in which the disintegration probabilities for all linkages are equal, independently of their position in the chain. The dispersion and the correlation coefficient of the number of k -mers are also calculated.

§ 3. is devoted to the correct calculation of the mean value of the average molecular mass. A formula is proved and compared to another, received by Simha by a not quite exact method in [2].