ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том 2 1960 № 9

РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ОДНОЙ ТОЧКОЙ ВЕТВЛЕНИЯ

Ю. Я. Колбовский

Применение метода светорассеяния для исследования конформации полимерных цепей в растворе требует знания индикатрисы светорассеяния $P(\theta)$. Целью настоящей работы является вывод формул для углового распределения рассеянного света в случае простейшей разветвленной цепи — цепи с одной точкой ветвления.

Рассмотрим вначале общий случай. Пусть имеется разветвленная макромолекула, содержащая q ветвей с числом звеньев $N_1, N_2, \ldots, N_l, \ldots, N_m, \ldots, N$.

$$N = N_1 + N_2 + \ldots + N_l + \ldots + N_m + \ldots + N . \tag{1}$$

В предположении, что расстояние между любой парой звеньев подчиняется гауссовому закону, Бенуа [1] получил для углового распределения света следующее выражение:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\Big[-\sum_{l=1}^{q}(1-e^{-uN_l}) + \sum_{l=2}^{q}\sum_{m=1}^{l-1} e^{-u\lambda_{lm}}(1-e^{-uN_l})(1-e^{-uN_m})\Big]. \tag{2}$$

Здесь λ_{lm} — расстояние между ближайшими звеньями l-й и m-й ветвей, $u = \mu^2b^2/6$, $\mu = (4\pi/\lambda')\sin(\theta/2)$, l — длина звена, λ' — длина световой волны в растворе.

Для цепи с одной точкой ветвления все $\lambda_{lm} = 0$ и вместо (2) получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\Big[-\sum_{l=1}^{q}(1-e^{-uN_l}) + \sum_{l=2}^{q}\sum_{m=1}^{l-1}(1-e^{-uN_l})(1-e^{-uN_m})\Big]. \tag{3}$$

Последнее выражение можно преобразовать к виду:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{1}{N^2u^2}\Big[q(q-3) - 2(q-2)\sum_{l=1}^{q} e^{-uN_l} + \Big(\sum_{l=1}^{q} e^{-uN_l}\Big)^2 - \sum_{l=1}^{q} e^{-2uN_l}\Big]. \tag{4}$$

Обозначив $x_l = N_l/N$, имеем далее:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{q}{N^2u^2}\Big[(q-3) - 2(q-2)\overline{(e^{-uNx_l})} + q\,\overline{(e^{-uNx_l})}^2 - \overline{(e^{-2uNx_l})}\Big]. \tag{5}$$

При получении этого выражения мы никаких условий на длины ветвей не накладывали.

Рассмотрим далее два предельных случая. Предположим сначала, что все ветви имеют одинаковое число звеньев, равное N/q. Тогда из (5) получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{q}{N^2u^2}\left[(q-3) - 2(q-2)e^{-uN/q} + (q-1)e^{-2uN/q}\right]. \tag{6}$$

Как частный случай отсюда получается решение для обычной неразветвленной цепи ($q = 1$, 2) и для цепи Штокмайера с четырьмя одинаковыми ветвями ($q = 4$):

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{4}{N^2u^2}\left[1 + 3e^{-Nu/2} - 4e^{-Nu/4}\right]. \tag{7}$$

Последнее выражение приводится у Бенуа [1].

В качестве противоположного предельного случая рассмотрим макромолекулы со случайным распределением длин ветвей [2, 3]. У таких макромолекул ветви с одинаковой вероятностью могут иметь любое число звеньев. В этом случае задача сводится к усреднению величин e^{-uNx_l}, e^{-2uNx_l} по всевозможным строениям макромолекулы. Это можно было бы сделать непосредственно, воспользовавшись тем, что [2]:

$$\overline{F} = \frac{\int\limits_0^1 dx_{q-1} \int\limits_0^{1-x_{q-1}} dx_{q-2} \cdots \int\limits_0^{1-\sum\limits_{p=2}^{q} x_p} F dx_1}{\int\limits_0^1 dx_{q-1} \int\limits_0^{1-x_{q-1}} dx_{q-2} \cdots \int\limits_0^{1-\sum\limits_{p=2}^{q} x_p} dx_1}, \tag{8}$$

где $\overline{F}$ — любая функция, зависящая от строения цепи. Однако мы поступим несколько иначе.

Применив разложение

$$\sum_{l=1}^{q} e^{-uNx_l} = \sum_{l=1}^{q}\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(uN)^k}{k!} x_l^k, \tag{9}$$

получаем:

$$\sum_{l=1}^{q} e^{-uNx_l} = q\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(uN)^k}{k!} \overline{x_l^k}. \tag{10}$$

Но так как [2]:

$$\overline{x_l^k} = \frac{(q-1)!\,\Gamma(k+1)}{\Gamma(q+k)}, \tag{11}$$

то

$$\sum_{l=1}^{q} e^{-uNx_l} = q\left[1 - \frac{uN}{q} + \frac{(uN)^2}{q(q+1)} - \frac{(uN)^3}{q(q+1)(q+2)} + \ldots\right]. \tag{12}$$

Это выражение удобно представить при помощи вырожденной гипергеометрической функции [4, 5]:

$$F(\alpha, v, x) = 1 + \frac{\alpha}{v}\frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{v(v+1)}\frac{x^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{v(v+1)(v+2)}\frac{x^3}{3!} + \ldots \tag{13}$$

Окончательно получаем:

$$\sum_{l=1}^{q} e^{-uNx_l} = qF(1, q, -uN). \tag{14}$$

Поэтому (5) запишется в виде:

$$P(\theta) = \frac{2}{uN} + \frac{q}{(uN)^2}[(q-3) - 2(q-2)F(1, q, -uN) + \\ + qF^2(1, q, -uN) - F(1, q, -2uN)]. \tag{15}$$

Воспользовавшись свойствами гипергеометрической функции, можно представить $P(\theta)$ в более изящной форме:

$$P(\theta) = \frac{2}{uN}[1 - 2F(1, q+1, -uN) + \\ + F(1, q+1, -2uN)] + F^2(1, q+1, -uN). \tag{16}$$

При $q = 1$ выражения (15) и (16) дают хорошо известное решение для неразветвленной полимерной цепи.

Выводы

Вычислено угловое распределение рассеянного света для полимерной цепи с одной точкой ветвления. Решение представлено через вырожденную гипергеометрическую функцию.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию 7 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
2. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75, 1959.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М.— Л., 1959.
4. И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М.— Л., 1951.
5. Н. Н. Лебедев, Специальные функции и их приложения, М., 1953.

LIGHT SCATTERING BY BRANCHED MOLECULES WITH A SINGLE POINT OF BRANCHING

Yu. Ya. Kolbovskiĭ

Summary

An analytical expression has been found for the angular distribution of light scattered by a polymer chain with a single point of branching, when the chain possesses branches of the same length and when the length of the branches is of a random nature. In the latter case the solution is in the form of a degenerate hypergeometric function.