Том III ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 1
1961

РАССЕЯНИЕ СВЕТА НЕКОТОРЫМИ ПРОСТЕЙШИМИ МОДЕЛЯМИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ

Ю. Я. Колбовский

В настоящей работе мы получим индикатрисы светорассеяния для некоторых простейших моделей разветвленных цепей.

Пусть имеется разветвленная макромолекула, содержащая q ветвей с числом звеньев $N_1, N_2, \ldots, N_l, \ldots, N_m, \ldots, N_q$:

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

В предположении, что расстояние между любой парой звеньев подчиняется гауссовому закону, Бенуа [1] получил общую формулу для углового распределения света, рассеянного разветвленной макромолекулой:

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

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

Таким образом, получение формулы для углового распределения рассеянного света сводится к суммированию (2). Для некоторых простейших моделей разветвленных цепей это можно сделать сравнительно просто. Цепь с одной точкой ветвления рассмотрена ранее [2]. Рассматривая в настоящей статье цепи с двумя и тремя точками ветвления, мы ограничимся простейшим случаем, когда все ветви содержат одинаковое число звеньев, равное N/q. Кроме того, мы будем считать, что все точки ветвления имеют одинаковую функциональность.

Цепь с двумя точками ветвления

Для цепи с двумя точками ветвления

$$q = 2f - 1, \tag{3}$$

где f — функциональность точек ветвления.

Как обычно, припишем ветвям, выходящим из первой точки ветвления, индексы от 1 до f, а ветвям, выходящим из второй точки ветвления, индексы от f до $2f - 1 = q$. Тогда [3]:

$$N_{lm} = \begin{cases} 0 & 1 \leqslant m < l \leqslant f, \\ 0 & f \leqslant m < l \leqslant q, \\ N/q & 1 \leqslant m \leqslant f-1; \quad f+1 \leqslant l \leqslant q. \end{cases} \tag{4}$$

Далее проводим суммирование в формуле (2) и получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\Big[-q(1-e^{-uN/q}) + \\ + \frac{(q^2-1)}{4}(1-e^{-uN/q})^2 + \frac{(q-1)^2}{4}e^{-uN/q}(1-e^{-uN/q})^2\Big]. \tag{5}$$

При $f=2$ цепь с двумя точками ветвления вырождается в неразветвленную цепь. В этом случае $q=3$ и, как нетрудно убедиться, формула (5) переходит в хорошо известное выражение для неразветвленной цепи:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}(-1+e^{-uN}). \tag{6}$$

Цепь с тремя точками ветвления

Для цепи с тремя точками ветвления

$$q = 3f - 2. \tag{7}$$

Припишем ветвям, выходящим из первой точки ветвления, индексы от 1 до f, из второй точки ветвления от f до $2f-1$, из третьей точки ветвления от $2f-1$ до $3f-2=q$.

В таком случае [3]:

$$N_{lm} = \begin{cases} 0 & 1 \leqslant m < l \leqslant f, \\ 0 & f \leqslant m < l \leqslant 2f-1, \\ 0 & 2f-1 \leqslant m < l \leqslant q, \\ N/q & 1 \leqslant m \leqslant f-1;\ f+1 \leqslant l \leqslant 2f-1, \\ N/q & f \leqslant m \leqslant 2f-2;\ 2f \leqslant l \leqslant q, \\ 2N/q & 1 \leqslant m \leqslant f-1;\ 2f \leqslant l \leqslant q. \end{cases} \tag{8}$$

Далее проводим суммирование в формуле (2) и получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\Big[-q(1-e^{-uN/q}) + \\ + \frac{(q+2)(q-1)}{6}(1-e^{-uN/q})^2 + \frac{2(q-1)^2}{9}e^{-uN/q}\cdot(1-e^{-uN/q})^2 + \\ + \frac{(q-1)^2}{9}e^{-2uN/q}\cdot(1-e^{-uN/q})^2\Big]. \tag{9}$$

При $f=2$ цепь с тремя точками ветвления вырождается в неразветвленную цепь. В этом случае $q=4$ и угловое распределение рассеянного света (9) переходит в (6).

Цепь с короткими привесками

Пусть к основной цепи через каждые r звеньев основной цепи подвешен привесок, состоящий из s звеньев. Если число привесков p, то полное число ветвей будет $q=2p+1$, а полное число звеньев

$$N = r(p+1) + sp. \tag{10}$$

Обозначим через R двойную сумму в выражении (2). Громоздкое суммирование, здесь опущенное, позволяет привести R к виду:

$$R = p\,[(1-e^{-ur})^2 + 2(1-e^{-ur})(1-e^{-us})] + \\ + [(1-e^{-ur}) + (1-e^{-us})]^2 \cdot \sum_{i=0}^{p-1}(p-1-i)\,e^{-ur(i+1)}. \tag{11}$$

Вычислив арифметико-геометрическую прогрессию, получаем далее:

$$R = \left[1 + \frac{(1-e^{-us})}{(1-e^{-ur})}\right]^2 \cdot [p(1-e^{-ur}) - e^{-ur}(1-e^{-urp})] - p(1-e^{-us})^2. \tag{12}$$

Отсюда

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\left\{-p(1-e^{-us}) - (p+1)(1-e^{-ur}) - \right.$$
$$\left. - p(1-e^{-us})^2 + \left[1 + \frac{(1-e^{-us})}{(1-e^{-ur})}\right]^2 \cdot [p(1-e^{-ur}) - e^{-ur}(1-e^{-urp})]\right\}. \tag{13}$$

Это выражение получено из (2) без каких-либо дополнительных приближений.

При $s = 0$ рассматриваемая нами полимерная цепь с привесками превращается в обычную неразветвленную цепь. Соответственно этому, положив в формуле (13) $s = 0$ и $r = N/(p+1)$, получим обычное выражение для индикатрисы светорассеяния неразветвленной цепи.

Интересно отметить случай, когда $r = s = N/(2p+1)$, т. е. когда число звеньев в привеске равно числу звеньев в отрезке основной цепи между двумя соседними привесками. При этом условии

$$P(\theta) = \frac{2}{Nu} + \frac{2}{N^2u^2}\left\{(p-1) - 3e^{-\frac{uN}{2p+1}} - pe^{-\frac{2uN}{2p+1}} + 4e^{-\frac{uN(p+1)}{2p+1}}\right\}. \tag{14}$$

Начальный наклон кривой светорассеяния определится в этом случае из выражения

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3}Nu\,\frac{(1+4p+12p^2+4p^3)}{(2p+1)^3} + \cdots \tag{15}$$

При $p \gg 1$

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{6}Nu + \cdots \tag{16}$$

Кольцеобразная цепь

В заключение рассмотрим кольцеобразную полимерную цепь. Зимм и Штокмайер [4] показали, что для такой цепи средний квадрат расстояния между двумя любыми звеньями определяется выражением

$$\overline{r^2_{pt}} = \frac{(|t-p|)(N-|t-p|)}{N}\,b^2. \tag{17}$$

Так как при этом распределение расстояний между звеньями цепи продолжает оставаться гауссовым, то (см., например, [5])

$$P(\theta) = \frac{2}{N^2}\int_0^N dp \int_p^N e^{-1/6u^2\overline{r^2_{pt}}}\,dt. \tag{18}$$

Подставив (17) в (18) и совершив интегрирование, получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{\sqrt{uN}}\,e^{-uN/4}\int_0^{\sqrt{uN}/2} e^{y^2}dy. \tag{19}$$

Функция

$$F(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{y^2}\,dy \tag{20}$$

часто встречается при решении задач математической физики и хорошо табулирована [6, 7]. Поэтому окончательно

$$P(\theta) = \frac{2}{\sqrt{uN}} \cdot F\left(\frac{\sqrt{uN}}{2}\right). \tag{21}$$

Нетрудно далее показать, что кривая зависимости $P^{-1}(\theta)$ от uN будет иметь асимптоту

$$y = \frac{Nu}{2} - 1. \tag{22}$$

Начальный наклон кривой $P^{-1}(\theta)$ определится из выражения

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{1}{6} uN. \tag{23}$$

Отсюда отношение начального наклона к конечному равно

$$S_0/S_\infty = \frac{1}{3}, \tag{24}$$

т. е. в два раза меньше, чем для незамкнутой гауссовой цепи.

Выводы

Вычислено угловое распределение рассеянного света для некоторых простейших моделей разветвленных полимерных цепей.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию 5 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
2. Ю. Я. Колбовский, Высокомол. соед., 2, 1375, 1960.
3. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75, 1959.
4. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
5. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
6. К. А. Карпов, Таблицы функций в комплексной области. Изд. АН СССР, М., 1954.
7. А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ СССР, 1937.

LIGHT SCATTERING BY SOME SIMPLE BRANCHED CHAIN MODELS

Yu. Ya. Kolbovskiĭ

Summary

The angular distribution of light scattering has been calculated for some simple models of branched chains (polymers with two and with three points of branching, with short branches and ring polymers).