

УДК 541.64:539.26

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ
ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ КОМПАКТНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ
В РАСТВОРЕ. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ГАУССОВЫ ЦЕПИ

Б. А. Федоров

Как известно [1], гидродинамические характеристики разветвленных макромолекул — константа поступательного трения и характеристическая вязкость — определяются в основном средним квадратичным радиусом инерции и мало зависят от характера разветвленности цепи. Поэтому широко распространенные при исследовании макромолекул гидродинамические методы не могут дать достаточно подробных сведений о строении разветвленных цепей. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что анализ углового распределения электромагнитного рассеяния на указанных макромолекулах (рассеяние света и рентгеновых лучей под малыми углами) дает весьма ценную информацию об их структуре, что объясняется, в первую очередь, принципиальной чувствительностью этих методов к детальному распределению рассеивающих масс внутри полимерной цепи.

В настоящей работе мы продолжим исследование индикаторы рассеяния рентгеновых лучей на компактных макромолекулах и обратимся к разветвленным гауссовым цепям. В основе нашего рассмотрения будет лежать развитый в предыдущей статье [2] принцип совместного анализа среднего квадрата радиуса инерции цепи \bar{R}^2 и ее радиуса компактности R_k , определяемого как обратная величина абсциссы первого максимума зависимости $I(\mu)\mu^2$ от μ ($I(\mu)$ — интенсивность рассеяния под углом 2θ ,

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad \lambda \text{ — длина волны света или рентгеновых лучей},$$

как можно показать, имеет место при любой форме разветвленности полимерной цепи.

Излагаемая ниже общая теория применима к рассеивающим системам, моделируемым гибкими произвольно разветвленными клубками с гауссовой функцией распределения расстояний между всеми элементами цепи, однако предлагаемый в работе метод обработки экспериментальных данных связан с некоторыми ограничениями в характере разветвленности макромолекулы.

Общее рассмотрение индикаторы рассеяния. Общее выражение для индикаторы рассеяния электромагнитного излучения гауссовой разветвленной цепью было получено Бенуа [3] и использовано им для сравнительно-го анализа асимптотического поведения картин рассеяния света линейными и разветвленными цепями. Согласно теории Бенуа,

$$I(\mu) = \frac{2}{NU} + \frac{2}{N^2 U^2} \left\{ - \sum_{l=0}^q [1 - \exp(-UN_l)] + \right.$$

$$+ \sum_{l=2}^q \sum_{m=1}^{l-1} \exp(-U\lambda_{lm}) \cdot [1 - \exp(-UN_l)] [1 - \exp(-UN_m)] \}, \quad (1)$$

где q — число ветвей в системе, N_l — число звеньев в l -й ветви, $U = \mu^2 a^2 / 6$,

a — длина одного звена цепи, $N = \sum_l N_l$ — общее число звеньев в макромолекуле,

а λ_{lm} — число промежуточных звеньев между ветвями l и m при выборе кратчайшего пути между ними (в дальнейшем для краткости будем называть λ_{lm} «расстоянием» между ветвями l и m).

Для нахождения абсциссы максимума зависимости $I(\mu)$ μ^2 от μ следует рассмотреть выражение

$$\frac{\partial I(\mu) U}{\partial U} = 0, \quad (2)$$

которое в случае равенства длин всех ветвей ($N_l = N_m = N_0$) приводит к алгебраическому уравнению

$$q \left[1 - \frac{UN_0}{\exp(UN_0) - 1} \right] = \sum_{l=2}^q \sum_{m=1}^{l-1} \{ (U\lambda_{lm} + 1)[1 - \exp(-UN_0)] - 2UN_0 \exp(-UN_0) \} \exp(-U\lambda_{lm}), \quad (3)$$

дающему связь положения максимума U_{\max} с величинами q , N_0 , а также набором чисел λ_{lm} . Можно убедиться в том, что при $q \geq 2$ (т. е. для разветвленных макромолекул) это уравнение имеет решение и, следовательно, должен быть максимум на кривой $I(\mu)$ μ^2 от μ .

Наряду с абсциссой максимума кривой $I(\mu)$ μ^2 , экспериментально наблюдаемой величиной является средний квадрат электронного радиуса инерции \bar{R}^2 всей макромолекулы, зависимость которого от тех же параметров (q , N_0 , λ_{lm}) можно получить на основании следующего рассмотрения:

$$\begin{aligned} \bar{R}^2 &= \frac{1}{N_0^2 q^2} \sum_{p < t} \overline{r_{pt}^2} = \frac{a^2}{2N_0^2 q^2} \left[\sum_{l=1}^q \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^{N_0} |i - j| + \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{l < m} \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^{N_0} (i + j + \lambda_{lm}) \right] = \frac{a^2}{N_0^2 q} \left[\int_0^N di \int_0^N (i - j) dj + \right. \\ &\quad \left. + \frac{q(q-1)}{2} \int_0^N di \int_0^N (i + j) dj + N_0^2 \sum_{l < m} \lambda_{lm} \right] = \\ &= \frac{N_0 a^2}{6q} + \frac{(q-1)a^2}{2q} [N_0 + \langle \lambda_{lm} \rangle] \end{aligned} \quad (4)$$

Мы перешли от суммирования по различным i и j к интегрированию, что справедливо при $N_0 \gg 1$; $\langle \lambda_{lm} \rangle = 2 \sum_{l < m} \lambda_{lm} / q(q-1)$ — усредненное по всем парам расстояние между ветвями. При $q \geq 1$ выражение (4) еще более упрощается.

$$\bar{R}^2 = \frac{a^2 (N_0 + \langle \lambda_{lm} \rangle)}{2} \quad (5)$$

Функция распределения расстояний между ветвями. Для изучения интенсивности рассеяния какой-либо конкретной моделью необходимо определить весь набор значений λ_{lm} , характеризующий структуру разветвленной цепи, и затем воспользоваться формулой (1). Иными словами, задача сводится к расчету в той или иной форме функции распределения $f(\lambda)$ по расстояниям между всеми ветвями макромолекулы, причем эта функция должна не только удовлетворительно описывать геометрию достаточно широкого класса разветвленных цепей, но иметь простое аналитическое представление. Существенным облегчением служит тот факт, что выбираемая функция $f(\lambda)$ должна адекватно описывать рассматриваемую систему не во всем интервале изменения аргумента, а лишь в некоторой весьма узкой области расстояний λ , соответствующих (по закону Брэгга) области максимума зависимости $I(\mu) \mu^2$ от μ .

В качестве одного из приближений к указанным свойствам рассмотрим функцию $f(\lambda) = \lambda_m - \lambda$ (λ_m — расстояние между наиболее удаленными ветвями), близкую к точной функции распределения для случая, когда к главной цепи «подвешен» ряд боковых привесков. Очевидно, что следующий этап работы состоит в обосновании ее применимости к более широкому классу разветвленных систем. С этой целью сравним рассчитанное как по точным формулам (3), (4), так и с учетом введенной функции распределения положение первого максимума зависимости $I(\mu) \mu^2$ от μ для двух конкретных моделей сильно и слабо разветвленных цепей*. Для краткости примем $U_{\max} N_0 = x$.

а. Строгий расчет по формулам (3), (4). Модель 1. Сильно разветвленная цепь с двумя полифункциональными точками ветвления

$$\begin{aligned} \langle \lambda_{lm} \rangle &= \frac{q-1}{2q} N_0 \\ q \left[1 - \frac{x}{e^x - 1} \right] &= \frac{q^2 - 1}{4} [1 - e^{-x} - 2xe^{-x}] + \\ &+ \frac{(q-1)^2}{4} [(x+1)(1-e^{-x}-2xe^{-x})e^{-x}] \\ \bar{R}^2 &= \frac{N_0}{2} - \frac{N_0}{3q} + \frac{(q-1)^2 N_0}{4q^2} \end{aligned} \quad (6)$$

Модель 2. Слабо разветвленная (квазилинейная) цепь, к которой через каждые N_0 звеньев «подвешивается» привесок, также состоящий из N_0

$$\begin{aligned} \text{звеньев } \langle \lambda_{lm} \rangle &= \frac{(q+2)(q+1)}{6(q-1)} - \frac{q}{q-1} \\ \bar{R}^2 &= \frac{N_0}{6q} + \frac{N_0}{2} \left[\frac{q^2 + 9q - 4}{6q} - 1 \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Связь между величинами q и x , имеющая для этой модели весьма громоздкое аналитическое представление, рассчитана с учетом [4] численно и приведена в таблице.

б. Приближенный расчет с использованием функции распределения расстояний $f(\lambda) = \lambda_m - \lambda$.

Преобразуем правую часть выражения (3). Если $A(x) = 1 - \frac{x}{e^x - 1}$,

$$B(x) = 1 - e^{-x}, \quad C(x) = 2xe^{-x} \quad \text{и} \quad p = \frac{\lambda_m}{N_0} \quad (\text{число ветвей, заключенных}$$

* Слабо и сильно разветвленными макромолекулами мы будем называть цепи, у которых соответственно $\lambda_m a^2 \sim Na^2$ и $\lambda a^2 \ll Na^2$ (Na^2 — средний квадрат расстояния между концами линейной цепи, состоящей из того же числа звеньев).

между наиболее удаленными узлами ветвления), то, используя данную функцию распределения, имеем:

$$A(x) = \frac{(q-1)}{px} \left\{ e^{-px} \left[\frac{3B(x) - C(x)}{px} + B(x) \right] + 2B(x) - C(x) - \frac{3B(x) - C(x)}{px} \right\} \quad (8)$$

Так как в этом случае $\langle \lambda_{lm} \rangle = \lambda_m / 3$, то, согласно (4),

$$\bar{R}^2 = \frac{N_0 a^2}{6q} + \frac{(q-1)a^2}{2q} \left[N_0 + \frac{\lambda_m}{3} \right] \quad (9)$$

и при больших q

$$\bar{R}^2 = \frac{a^2}{2} \left[N_0 + \frac{\lambda_m}{3} \right] \quad (9')$$

В таблице приведены решения строгого и приближенного уравнений, описывающих связь абсциссы максимума $x = U_{\max} N_0$ с параметром q для двух рассмотренных выше моделей, которые являются альтернативными в смысле их разветвленности. Видно, что при достаточно больших q наблюдается вполне удовлетворительное согласие точных и приближенных формул в рамках каждой модели, что свидетельствует в пользу выбранной функции $f(\lambda)$. Введем теперь предположение, что эта функция адекватно описывает не только сильно и слабо разветвленные цепи, но и цепи, занимающие по степени разветвленности промежуточное положение между моделями 1 и 2. Иными словами, будем считать уравнение (8) справедливым для достаточно широкого класса разветвленных макромолекул и используем его для расчета их структуры.

Зависимость величины x от числа цепей q для моделей 1 и 2

q	x			
	модель 1		модель 2	
	точно по формуле (6)	приближенно по формуле (8) ($p = 1$)	точно по данным работы [5]	приближенно по формуле (8) ($p = \frac{q}{2}$)
5	2,4	1,6	0,85	—
10	1,23	1,10	0,65	0,77
20	0,99	0,97	0,42	0,47
30	0,96	0,95	0,35	0,37
40	0,93	0,93	0,30	0,31
50	0,91	0,91	0,26	0,27
∞	0,87	0,87	—	—

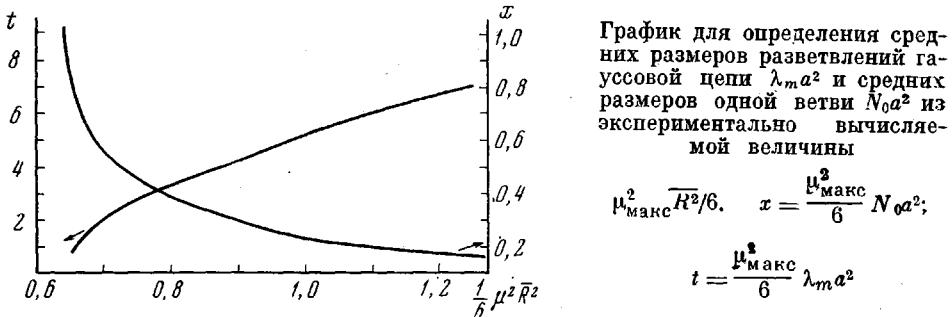
Определение параметров разветвленных макромолекул. Уравнение (8) связывает положение максимума зависимости $I(\mu)\mu^2$ от μ с тремя параметрами изучаемых моделей: числом ветвей q , средним квадратом расстояния между концами одной ветви $N_0 a^2$ и величиной $\lambda_m a^2$, характеризующей размеры разветвленной макромолекулы как целого. С целью сокращения числа входящих в уравнение параметров несколько сузим класс исследуемых макромолекул, исключив из рассмотрения случай слабо разветвленных цепей, т. е. положив в уравнении (8) $q/p \gg 1$. В этом случае $q/px \gg 1$ (так как для модели 1 $x \sim 1$), и фигурные скобки в правой части уравнения (8) близки к нулю в силу ограниченности его левой части. Мы приходим к бо-

лее простому выражению:

$$e^{-px} \left[\frac{3B(x) - C(x)}{px} \right] + B(x) = \frac{3B(x) - C(x)}{px} - 2B(x) + C(x), \quad (10)$$

которое оказывается уже не зависящим от q *.

Для нахождения второго уравнения, связывающего те же переменные x и p , воспользуемся, как и в предыдущей работе [2], выражением для среднего квадрата радиуса инерции макромолекулы. При этом мы будем исходить из приближенной формулы (9), полученной на основе функции



распределения $f(\lambda) = \lambda_m - \lambda$, однако предварительно необходимо выяснить, может ли эта функция так же хорошо описывать существенно иной параметр \bar{R}^2 , как она описывала положение максимума зависимости $I(\mu) \mu^2$ от μ . Модельные расчеты, выполненные для p от 1 до 10 при больших q , показывают, что точное значение \bar{R}^2 , следующее из прямого вычисления $\langle \lambda_m \rangle$ для каждой конкретной модели, совпадает с приближенным значением, рассчитанным по формуле (9), с точностью $\sim 6-10\%$. В то же время анализ некоторых циклических цепей свидетельствует о том, что в ряде случаев разница между точным и приближенным значениями \bar{R}^2 может быть еще больше [5]. Поэтому при настоящем рассмотрении мы ограничимся анализом лишь квазилинейных цепей, не имеющих внутренних циклов, но заметим, что излагаемая ниже методика, как показывают численные оценки [5], распространяется и на цепи с небольшими внутренними циклами.

Таким образом, квазилинейные сильно разветвленные макромолекулы достаточно хорошо описываются уравнениями (9), (10), совместный анализ которых позволяет рассчитать как средние размеры одного звена $N_0 a^2$, так и размеры всей цепи $\lambda_m a^2$. Практически в основу расчета удобно положить величину $\mu_{\max}^2 \bar{R}^2$, которая может быть определена экспериментально и которая, как видно из (9) и (10), однозначно связана с отношением $\lambda_m / N_0 = p$. Далее уже нетрудно рассчитать независимо $\lambda_m a^2$ и $N_0 a^2$. На рисунке приведена номограмма, основанная на совместном решении уравнений (9') и (10), которая позволяет из экспериментальной величины $\mu_{\max}^2 \bar{R}^2$ определить оба параметра.

В заключение отметим, что рассмотренная теория открывает возможность определения из данных по малоугловому рассеянию двух геометрических характеристик разветвленных макромолекул вместо одной (среднего квадрата радиуса инерции), определяемой другими методами, что лишний раз подчеркивает перспективность исследования полимерных цепей методом малоуглового рассеяния. Предложенный в работе вариант теории основан на довольно грубом выборе функции распределения, дающей тем не менее весьма удовлетворительные описания требуемой области кривой

* Слабая зависимость для модели 1 положения максимума от q видна и непосредственно из таблицы: при изменении q от 20 до ∞ x уменьшается всего на 11%.

рассеяния. Дальнейшее развитие настоящего метода на базе основных соотношений (3) и (4) состоит в подборе новых функций $f(\lambda)$, которые обеспечивали бы лучшую связь максимума зависимости $I(\mu) \mu^2$ от μ и особенно R^2 с параметрами цепи для более широкого класса разветвленных макромолекул, включающего не только циклические замыкания ветвей, но и произвольный характер распределения их длин.

Автор приносит глубокую благодарность О. Б. Птицыну за внимание и помощь в работе.

Выводы

Предложен метод определения двух важных характеристик разветвленных гауссовых цепей (средних размеров всей макромолекулы и средних размеров одной ветви) по индикаторисе малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на основе совместного анализа среднего квадрата радиуса инерции цепи и положения максимума зависимости $I(\mu) \mu^2$ от μ . Развитая теория применима к сильно разветвленным квазилинейным цепям с большим числом ветвей.

Институт белка
АН СССР

Поступила в редакцию
17 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, **29**, 75, 1959.
2. Б. А. Федоров, Высокомолек. соед., **A12**, 810, 1970.
3. Н. Венойт, J. Polymer Sci., **11**, 507, 1953.
4. Ю. Я. Колбовский, Высокомолек. соед., **3**, 10, 1961.
5. Б. А. Федоров, Диссертация, 1965.

THEORY OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING OF COMPACT MACROMOLECULES IN SOLUTION. THE ELLIPSOIDS OF GYRATION AND LINEAR GAUSS CHAINS

B. A. Fedorov

Summary

A method is proposed for determining two important characteristics of branched Gauss chains (average size of the whole macromolecule and average size of one branch) by the angular dependence of small angle X-ray scattering on the basis of joint analysis of the mean square of chain gyration radius and maximum dependence position of $I(\theta) \cdot \theta^2$ on θ ($I(\theta)$ — intensity of scattering at angle θ). The development of theory is applicable to highly branched quasilinear chains with a large number of branches.
