

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 5

УДК 537.531 : 535.4

## РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ. ЗИГЗАГООБРАЗНЫЕ МОДЕЛИ

*Т. М. Бирштейн, А. Н. Кацман*

Экспериментальное изучение диффузного рассеяния рентгеновых лучей макромолекулами в растворе [1—3] показывает, что индикатрисы рассеяния в широком интервале углов могут иметь достаточно сложную форму. Для получения строгой количественной информации необходимо построение теории, связывающей рассеяние рентгеновых лучей с химической структурой и конформациями макромолекул. Теория конформаций макромолекул развита достаточно детально [4—6], так что, в принципе, возможен непосредственный расчет индикатрисы рассеяния путем строгого суммирования по формуле Дебая рассеяния от всех пар атомов во всевозможных конформациях макромолекул заданной химической структуры.

Существующие теории рассеяния рентгеновых лучей макромолекулами основываются на использовании более или менее реалистических и сравнительно простых моделей, содержащих малое число параметров. В большинстве работ макромолекула моделируется бестелесной цепью с различным механизмом гибкости. Так, рассеяние рентгеновых лучей моделью свободно-сочлененного регулярного зигзага с резкими регулярными нарушениями ближнего порядка рассмотрено в [7, 8], в [9] рассмотрена модель персистентной цепи, в [10] — модель свободно-сочлененного статистического зигзага, т. е. цепи с возможностью резкого нарушения ближнего порядка в любой точке. Единственным параметром всех трех моделей, помимо контурной длины цепи  $L$ , является ее персистентная длина  $a$ .

Величина  $a$ , характеризующая гибкость цепи, проявляется в области умеренных углов рассеяния  $\mu a \approx 1$  и в асимптотическом поведении кривой рассеяния при больших углах. Расчеты показывают [10], что зависимость кривой рассеяния от гибкости цепи для различных моделей неодинакова, и, следовательно, возможность точного определения  $a$  из кривой рассеяния на основе модельных представлений требует специального исследования.

В настоящей работе мы детально проанализировали индикатрису рассеяния для модели свободно-сочлененного статистического зигзага. Как было показано [11, 12], эта модель справедлива для макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости. Она описывает также конформационные характеристики синтетических полипептидов в области перехода спираль — клубок [12, 13]. Мы сопоставили полученные данные с результатами расчета индикатрисы рассеяния для модели регулярного зигзага, а также проанализировали влияние ограничений на стыках между сегментами и характера распределения рассеивающих центров. Для учета толщины макромолекулярной цепи мы рассмотрели модель статистического зигзага из цилиндров равномерной плотности, заменяя спиральный ближний порядок, характерный для ряда макромолекул [5, 6], аксиально-симметричным непрерывным распределением рассеивающих центров. Такая модель позволяет независимо варьировать гибкость полимера и характер ближнего порядка путем изменения средней длины цилиндров и их

радиуса. Вид индикатрисы рассеяния рентгеновых лучей проанализирован в зависимости от относительной величины этих параметров.

**Рассеяние рентгеновых лучей статистическим зигзагом из свободно-сочлененных цилиндров. Общая формулировка.** Рассмотрим модель статистического зигзага [11] с некоторой вероятностью излома между любой парой звеньев цепи. В такой цепи будет осуществляться довольно широкое распределение жестких участков по длинам, причем в случае цепи из большого числа звеньев  $N \gg 1$  длины соседних участков будут независимыми, а доля участков из  $m$  звеньев равна [10]

$$W(m) = (1/\bar{m})(1 - 1/m^{m-1}) \approx (1/\bar{m})e^{-\frac{m-1}{\bar{m}}}, \quad (1)$$

где приближенное равенство осуществляется при  $\bar{m} \gg 1$  и  $m/2\bar{m}^2 \ll 1$ . Среднее число звеньев в жестком участке определяет среднее число  $\bar{n} = N/\bar{m}$  жестких участков в цепи из  $N$  звеньев. Совокупности всевозможных конформаций цепи соответствует набор различных значений  $n$  и различных длин жестких участков  $m_1, m_2, \dots, m_n$  при заданном  $\bar{n}$ . Если  $\bar{n} \gg 1$ , то можно ограничиться рассмотрением цепи из фиксированного числа  $\bar{n}$  жестких участков [10] с независимыми длинами, так что вероятность конформации  $m_1, m_2, \dots, m_{\bar{n}}$  равна

$$W(m_1, m_2, \dots, m_{\bar{n}}) = W(m_1)W(m_2)\dots W(m_{\bar{n}}) = (1/\bar{m})^{\bar{n}} \cdot e^{-\frac{m_1+m_2+\dots+m_{\bar{n}}}{\bar{m}}}, \quad (2)$$

т.е. всевозможные распределения длин жестких участков равновероятны.

Будем считать, что каждый жесткий участок представляет собой цилиндр радиуса  $R$  с постоянной плотностью  $\rho$  рассеивающих центров внутри цилиндра. При фиксированном распределении изломов в цепи, когда она содержит  $\bar{n}$  жестких участков с длинами  $l_1, l_2, l_3 \dots l_{\bar{n}}$  ( $l_i = l_0 \cdot m_i$ , где  $l_0 \equiv 1$  длина звена), интенсивность рассеяния рентгеновых лучей равна

$$\begin{aligned} P(\vartheta, l_1, l_2 \dots l_{\bar{n}}; R) &\equiv \langle P(\vartheta, I_1, I_2 \dots I_{\bar{n}}, R) \rangle_{(\hat{\mu}, (I_i))} = \\ &= \langle \int \int \rho(\mathbf{R}) \cdot \rho(\mathbf{R}') \cdot e^{-i\mu(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} dV dV' \rangle = \langle \sum_{i=1}^{\bar{n}} \sum_{k=1}^{\bar{n}} \int_{V_i} \int_{V_k} e^{-i\mu(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k)} \times \\ &\quad \times dV_i dV_k \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  — координаты точек в системе,  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_k$  — координаты точек в  $i$ -м и  $k$ -м цилиндрах,  $\rho(\mathbf{R})$  — электронная плотность в точке  $\mathbf{R}$ ,  $|\mu| = 4\pi \cdot \lambda^{-1} \sin \vartheta$ ,  $2\vartheta$  — угол рассеяния,  $V$  — объем системы,  $V_i$  и  $V_k$  — объемы  $i$ -го и  $k$ -го цилиндров, усреднение проводится по всем взаимным ориентациям векторов осей цилиндров  $I_1, I_2 \dots I_{\bar{n}}$  и вектора  $\mu$ . В правой части формулы (3) ведется интегрирование по объему отдельных цилиндров и суммирование по всевозможным цилиндрам, причем электронная плотность внутри цилиндра принята равной единице.

Величина  $P(\vartheta, l_1, l_2 \dots l_{\bar{n}}, R)$  может быть представлена в виде

$$P(\vartheta, l_1, l_2 \dots l_{\bar{n}}; R) = \sum_{i=1}^{\bar{n}} \langle P_{ii}(\vartheta, I_i, R) \rangle + 2 \sum_{k=2}^{\bar{n}} \sum_{i=1}^{k-1} \langle P_{ik}(\vartheta, I_i \dots I_k, R) \rangle, \quad (4)$$

где  $\langle P_{ii}(\vartheta, I_i, R) \rangle$  — средняя интенсивность света, рассеянного под углом  $2\vartheta$   $i$ -м цилиндром длины  $l_i$  и радиуса  $R$ , а  $\langle P_{ik}(\vartheta, I_i \dots I_k, R) \rangle$  — вклад в интенсивность рассеяния под углом  $2\vartheta$  за счет интерференции света, рассеянного  $i$ -м и  $k$ -м цилиндрами. Усреднение производится по всевозможным ориентациям цилиндров.

Связывая с каждым цилиндром цилиндрическую систему координат, фиксируя в ней положение точки внутри цилиндра и интегрируя по всему цилинду и по всевозможным углам между векторами  $\mu$  и  $I_i$ , получаем выражение (п.10) (приложение).

Для учета всей совокупности конформаций макромолекулы выражение (п.10) следует усреднить с функцией распределения (2), по всевозмож-

ным распределениям изломов в макромолекуле, т. е. по всевозможным длинам цилиндров. В результате усреднения получаем (приложение)

$$I_1(\vartheta, \bar{l}, R) = \frac{P_1(\vartheta, \bar{l}, R)}{(\bar{n}\pi R^2 \bar{l})^2} = \frac{8}{\bar{n}} \int_0^{\pi/2} \frac{J_1^2(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu^2 R^2 (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi) \sin \chi}, \quad (5)$$

$$I_2(\vartheta, \bar{l}, R) = \frac{P_2(\vartheta, \bar{l}, R)}{(\bar{n}\pi R^2 \bar{l})^2} = \frac{8}{\bar{n}} \left[ \frac{1}{1-z} - \frac{1}{\bar{n}} \frac{1-z^{\bar{n}}}{(1-z)^2} \right] \cdot \left[ \int_0^{\pi/2} \frac{J_1(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu R (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi)} \right]^2, \quad (6)$$

где  $z = \operatorname{arctg} \mu \bar{l} / \mu \bar{l}$ ;  $J_1(x)$  — функция Бесселя первого порядка,  $P_1(\vartheta, \bar{l}, R)$  — интенсивность света, рассеянного отдельными цилиндрами,  $P_2(\vartheta, \bar{l}, R)$  — вклад в интенсивность за счет интерференции света, рассеянного различными цилиндрами,  $I_1(\vartheta, \bar{l}, R)$  и  $I_2(\vartheta, \bar{l}, R)$  — соответствующие относительные интенсивности.

**Случай  $R = 0$ . Индикатриса рассеяния для моделей статистического и регулярного зигзагов со свободным сочленением сегментов.** Рассмотрим случай  $R = 0$ . При  $x \rightarrow 0$  имеем  $J_1(x) \simeq x/2$ ; интегралы в выражениях (5) и (6) легко вычисляются и в результате получаем

$$I_1(\vartheta, \bar{l}) = \frac{2}{\bar{n}} z \quad (7)$$

$$I_2(\vartheta, \bar{l}) = \frac{2}{\bar{n}} z^2 \left[ \frac{1}{1-z} - \frac{1}{\bar{n}} \frac{1-z^{\bar{n}}}{(1-z)^2} \right] \quad (8)$$

Выражения (7) и (8) полностью совпадают\* с полученными ранее [10] для модели статистического зигзага, состоящего из бестелесных палок со статистически распределенными длинами. Проведенный в работе [10] непосредственный численный расчет с помощью ЭВМ показал, что использование при выводе выражений (7) и (8) предположение о постоянстве числа жестких участков в цепи и независимости распределения их длин не вносит существенной погрешности (при  $\bar{n} \gg 1$ ).

Проанализируем выражения (7) и (8), а также аналогичные выражения для регулярного зигзага [7] из  $n$  палок длины  $\bar{l}$  со свободным сочленением.

$$I_1(\vartheta, \bar{l}) = \frac{2}{n} \left[ \operatorname{Si} \mu l / \mu l - 2 \sin^2 \frac{\mu l}{2} / (\mu l)^2 \right] \quad (9)$$

$$I_2(\vartheta, \bar{l}) = \frac{2}{n} \frac{\operatorname{Si}^2 \mu l}{(\mu l)^2} \left[ \frac{1}{1-q} - \frac{1}{n} \frac{1-q^n}{(1-q)^2} \right] \quad (10)$$

$$\text{где } \operatorname{Si} \mu l = \int_0^{\mu l} \frac{\sin t}{t} dt, \quad a = q = \frac{\sin \mu l}{\mu l}.$$

Для удобства сопоставления моделей введем вместо длин и числа сегментов в молекуле ее контурную длину  $L$  и персистентную длину  $a$ .

Для статистического и регулярного зигзагов имеем соответственно

$$\begin{aligned} L &= \bar{n} \bar{l}; & a &= \bar{l} \\ L &= n l; & a &= l/2 \end{aligned} \quad (11)$$

Рассчитанные индикатрисы рассеяния приведены на рис. 1. В выражениях (7)–(10) выделяются три области зависимости  $I(\vartheta)$  от  $\vartheta$ . В начальной области очень малых углов рассеяния  $\vartheta$ , когда  $(\mu a)^2 \ll a/L$  и  $z$  или  $q$  близки к единице, основной вклад в рассеяние дают интерференционные

\* В работе [10] содержалась опечатка, которая поправлена в формулах (7) и (8).

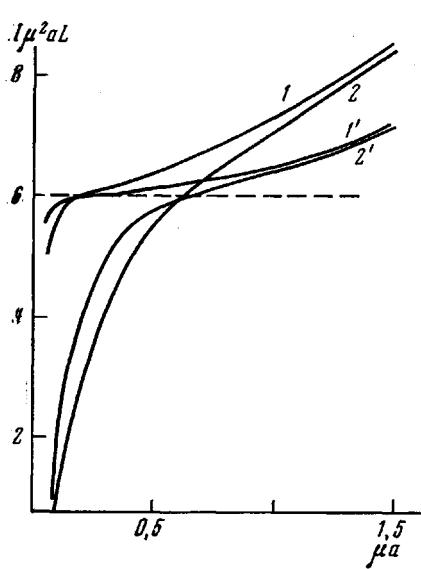


Рис. 1

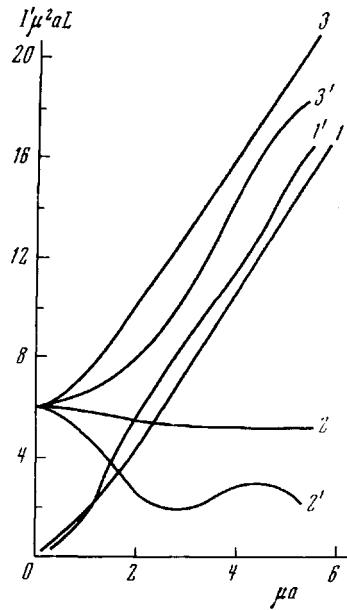


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $I \mu^2 aL$  от  $\mu a$ . Рассчитано по формулам (7)–(10) на ЭВМ; статистический зигзаг для  $\bar{n} = 10^2$  (1);  $10^4$  (2), регулярный зигзаг для  $n = 10^2$  (1') и  $10^4$  (2')

Рис. 2. Зависимость  $I' \mu^2 aL$  от  $\mu a$ : 1, 1' —  $I_1 \mu^2 aL$ , 2, 2' —  $I_2 \mu^2 aL$ , 3, 3' —  $I' \mu^2 aL$ . Цифры без штриха — для статистического, со штрихом — для регулярного зигзага

члены — выражения (8) или (10). При этом существенны оба слагаемых в квадратных скобках, и их сумма имеет порядок  $L/a$ . В этой области углов разложение (8) или (10) в ряд дает

$$I = I_1 + I_2 \simeq I_2 \simeq 1 - \mu^2 \bar{R}^2 / 3 \simeq e^{-\mu^2 \bar{R}^2 / 3}, \quad (12)$$

где  $\bar{R}^2 = La/3$  — средний квадрат радиуса инерции цепи. В этой области рассеяние не зависит от модели.

По мере увеличения  $\vartheta$  (и, следовательно,  $\mu$ ) второе слагаемое в квадратных скобках (8) и (10) становится существенно меньше первого. Преимущество первого слагаемого проявляется при тем меньших значениях  $\mu a$ , чем больше величина  $L/a$ . В дальнейшем мы не будем интересоваться начальной ветвью рассеяния, описываемой выражением (12), и рассмотрим ход  $I_2$  в области не слишком малых  $\vartheta$ , где вторым членом в квадратных скобках выражений (8) и (10) можно пренебречь, т. е. мы рассмотрим величину

$$I_2'(\vartheta) = \frac{1}{L/a} \lim_{L/a \rightarrow 0} \left( I_2 \cdot \frac{L}{a} \right) \quad (13)$$

Рассмотрим рассеяние в областях умеренных и больших  $\mu a$ . Раскладывая выражения (7)–(10) в ряд, получаем для моделей статистического и регулярного зигзага выражения, отличающиеся лишь некоторыми численными коэффициентами

$$\mu a < 1$$

$$I_{1a} = \frac{2a}{L} \quad (14)$$

$$I_{2a}' = \frac{6}{La} \frac{1}{\mu^2} (1 - k_{2a'} a^2 \mu^2) \quad (15)$$

$$I_{\alpha}' = I_{1\alpha} + I_{2\alpha}' = \frac{6}{La} \frac{1}{\mu^2} + k_{\alpha} \frac{a}{L} \quad (16)$$

$\mu a > 1$

$$I_{1\alpha} = \frac{\pi}{L} \frac{1}{\mu} \left( 1 - K_{1\alpha} \frac{1}{a\mu} \right) \quad (17)$$

$$I_{2\alpha}' = K_{2\alpha}' \frac{1}{La} \frac{1}{\mu^2} \quad (18)$$

$$I_{\alpha}' = I_{1\alpha} + I_{2\alpha}' = \frac{\pi}{L} \frac{1}{\mu} + K_{\alpha} \frac{1}{La} \frac{1}{\mu^2}. \quad (19)$$

Здесь индекс  $\alpha$  характеризует выбранную модель (статистический или регулярный свободно-сочлененный зигзаг), а значения коэффициентов приведены в таблице.

Из формул (14) — (19), таблицы и рис. 2 видно, что имеются заметные различия между индикаторами рассеяния для обоих моделей. В области малых углов рассеяния отличие связано с интерференционным вкладом  $I_2'$ . Его старший член, пропорциональный  $\mu^{-2}$ , не зависит от модели, однако убывание  $\mu^2 I_2'$  с ростом  $\mu a < 1$  для регулярного зигзага происходит значительно более резко, чем для статистического:  $k_{2p}' > k_{2c}'$ . Различие хода интерференционного вклада в индикатору рассеяния проявляется также в численном значении отношения предельных значений  $I_2' \mu^2$  при  $\mu a \rightarrow 0$  и  $\mu a \rightarrow \infty$ . Для обоих моделей это отношение постоянно и равно  $6 / K_{2\alpha}'$ , причем для статистического зигзага его величина равна 1,22 (таблица), т. е. близка к единице, а для регулярного — 2,45.

Таким образом, гетерогенность длин сегментов в статистическом зигзаге приводит к слабой зависимости от  $\mu$  интерференционного вклада в рассеяние  $I_2' \mu^2$ . При этом суммарная индикаторика рассеяния  $\mu^2 I'$  в области  $\mu a < 1$  оказывается быстро возрастающей функцией  $\mu$  ( $k_c = 8/5$ ) за счет вкладов  $I_1 \mu^2$  отдельных сегментов (рис. 2). Напротив, для регулярного зигзага заметное убывание  $\mu^2 I_2'$  с ростом  $\mu$  частично компенсирует возрастание  $\mu^2 I_1$ , так что зависимость  $\mu^2 I'$  от  $\mu$  в области умеренных  $\mu a$  оказывается весьма пологой ( $k_p = 8/15$ ).

Асимптотическое поведение  $\mu^2 I'$  при больших  $\mu a$  характеризуется линейной зависимостью от  $\mu$  (уравнение (19)), причем наклон одинаков для регулярного и статистического зигзагов, а отсекаемый по оси ординат отрезок  $K_{\alpha} / La$  положителен и вдвое больше для статистического зигзага, чем для регулярного:  $K_c = 2,92$ ;  $K_p = 1,46$  (таблица). Таким образом, отсекаемый на оси ординат отрезок, хотя и связан с гибкостью цепи, но эта связь не универсальна, и определение величины  $a$  по экспериментальному значению отрезка требует использования определенной модели.

Не универсальной оказывается и связь с гибкостью породовского перегиба, который мы определим как пересечение касательных к  $\mu^2 I'$  в области малых ( $\mu^2 I' = \text{const}$ ) и больших  $\mu a$ . Из формул (16) и (19) получаем, что это пересечение осуществляется при  $\mu a = (6 - K_{\alpha}) / \pi$ , т. е. при  $\mu a \approx 1$  для статистического зигзага и  $\mu a \approx 1,5$  для регулярного зигзага (таблица). При этом, как уже отмечалось, в случае статистического зигзага протяженность области  $\mu^2 I' = \text{const}$  заметно меньше, чем для регулярного. Дополнительный учет убывания  $\mu^2 I'$  с уменьшением  $\mu a$  в начальной области (за счет второго слагаемого в правой части выражений (8) и (10), рис. 1) может привести к полному устранению пологого участка  $\mu^2 I'$  в ста-

Значения коэффициентов в уравнениях (14) — (19)

Модель	$k_{2\alpha}'$	$k_{\alpha}$	$K_{1\alpha}$	$K_{2\alpha}'$	$K_{\alpha}$
Статистический зигзаг	$1/15$	$8/5$	$2/\pi$	$\pi^2/2$	$2(\pi^2/4 - 1)$
Регулярный зигзаг	$11/45$	$8/15$	$1/\pi$	$\pi^2/4$	$(\pi^2/4 - 1)$

тистическом зигзаге даже при сравнительно больших  $L/a$ , когда в регулярном зигзаге этот участок явно выражен. Это не позволяет обнаружить положение породовского перегиба. С увеличением  $L/a$  перегиб кривой  $\mu^2 I$  для статистического зигзага становится более заметным.

Отметим также, что благодаря слабой зависимости  $I_2' \mu^2$  от  $\mu$ , выход индикаторы рассеяния на асимптоту в статистическом зигзаге осуществляется при меньших  $\mu a$ , чем в регулярном.

**Случай  $R = 0$ . Влияние корреляции между сегментами и характера распределения рассеивающих центров.** Проанализируем характер изменения индикаторы рассеяния при переходе от свободно-сочлененного зигзага к зигзагу с определенными условиями на изгибе между сегментами. Такой переход не изменит начальный ход индикаторы рассеяния (12), а также сохранит зависимость  $\mu^2 I' \approx 6/La$  в области  $\mu a < 1$  (уравнение (16)). Существенное отличие возникает, однако, в области больших углов рассеяния  $\mu a > 1$ .

Используя результаты Лузатти и Бенуа [14] и Птицына и Федорова [15], получаем, что для зигзагов, в которых задано некоторое распределение углов  $\gamma$  между осями сегментов, величина  $I_\alpha'$ , по-прежнему, описывается формулой (19), где

$$K_c = \frac{2}{1 - \langle \cos \gamma \rangle} \left( \left\langle \frac{\gamma}{\sin \gamma} \right\rangle - 1 \right) \quad (20)$$

$$K_p = \frac{1 + \langle \cos \gamma \rangle}{1 - \langle \cos \gamma \rangle} \left( \left\langle \frac{\gamma}{\sin \gamma} \right\rangle - 1 \right) \quad (21)$$

Из формул (20), (21) и таблицы следует, что отсутствие свободы сочленений на стыке между сегментами приводит к уменьшению  $K_\alpha$  в каждой из моделей [15], причем одновременно уменьшается разница между статистическим и регулярным зигзагом. Так, при свободном сочленении сегментов в конусе раствором  $2\gamma$  убывание  $\gamma$  от  $\pi$  до  $0$  приводит к уменьшению  $K_c$  от 2,92 до 0,67 и  $K_p$  от 1,46 до 0,67. При свободном вращении сегментов с фиксированным валентным углом  $\gamma$  изменению  $\gamma$  в интервале  $0 < \langle \cos \gamma \rangle < 1$  соответствует  $1,14 > K_c > 0,67$  и  $0,57 < K_p < 0,67$ .

Таким образом, наличие корреляции между соседними сегментами приводит к убыванию положительного отрезка ординаты, отсекаемого асимптотической ветвью зависимости  $\mu^2 I$  от  $\mu$ , при сохранении наклона асимптоты. При этом расширяется средняя область  $I' \mu^2 = \text{const}$  и положение породовского перегиба смещается в сторону больших  $\mu a$ ; для  $K_\alpha = 0,67$  пересечению прямой  $\mu^2 I' = 6/La$  и прямой (19) отвечает  $\mu a = 1,7$ .

Индикаторы рассеяния в области больших углов оказывается чувствительной также и к распределению рассеивающих центров. До сих пор мы рассматривали непрерывное распределение рассеивающих центров в сегментах. Рассмотрим теперь случай дискретного распределения таких центров с равными расстояниями между соседними центрами. В случае регулярного зигзага это означает, что каждый сегмент содержит одинаковое число  $s$  рассеивающих центров в сегменте. Для этого случая легко получить аналитические выражения, которые имеют вид

$$I_1 = \frac{1}{s^2 n} \left[ s + 2 \sum_{i=1}^{s-1} (s-i) \frac{\sin \mu i}{\mu i} \right] \quad (22)$$

$$I_2 = \frac{2}{s^2 n} \left( \sum_{i=1}^s \frac{\sin \mu i}{\mu i} \right)^2 \left[ \frac{1}{1-q} - \frac{1}{n} \frac{1-q^n}{(1-q)^2} \right], \quad (23)$$

где  $q = \frac{\sin \mu s}{\mu s}$  и длина сегмента принята равной  $s$ .

Рассчитанные по этим выражениям индикатрисы рассеяния представлены на рис. 3 для различных  $s$ . Видно, что характер распределения рассеивающих центров заметно сказывается на интерференционном члене. При дискретном расположении этот член резче убывает с ростом  $\mu$ , чем при непрерывности рассеивающих центров. Это приводит к расширению пологого участка кривой рассеяния в области малых  $\mu a$ , к обострению пологовского перегиба и к уменьшению положительного отрезка на оси ординат, отсекаемого асимптотой к кривой зависимости  $\mu^2 I$  от  $\mu$ .

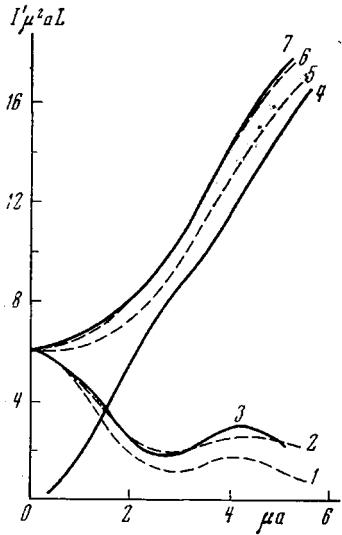


Рис. 3

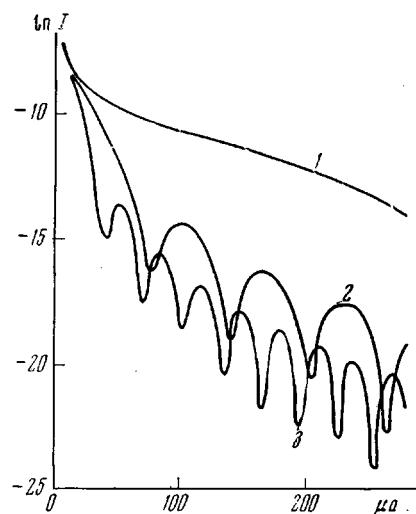


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $I'_{\mu^2 a L}$  от  $\mu a$  при дискретном распределении рассеивающих центров в регулярном зигзаге ( $a = l/2 = s/2$ )  $I'_2 \mu^2 a L$  при  $s = 10$  (1);  $100$  (2) и для непрерывного распределения (3),  $I'_1 \mu^2 a L$  — при всех моделях (4);  $I' \mu^2 a L$  при  $s = 10$  (5);  $100$  (6) и для непрерывного распределения (7)

Рис. 4. Зависимость  $\ln I(\mu, R/a, a)$  от  $\mu a$  при  $R/a$ , равном  $0,01$  (1);  $0,05$  (2);  $0,1$  (3)

Полученные результаты приблизительно соответствуют результатам численных расчетов на ЭВМ  $I(\theta)$  для регулярных зигзагов с фиксированным валентным углом и локализацией рассеивающих центров в точках сочленения сегментов [1, 16, 17]. При  $\cos \gamma = 0,8-0,9$  рассчитанная величина  $\mu^2 I$  линейно зависит от  $\mu$  в области  $\mu a > 4$ , причем асимптотическая прямая проходит через ноль или, возможно, отсекает малый отрезок на оси ординат (рис. 7 из [1] и рис. 5 из [16]).

**Случай  $R = 0$ . Индикатриса рассеяния для модели статистического зигзага.** Рассмотрим изменение  $\mu^2 I$ , связанное с конечным объемом сегментов. Начнем с области углов рассеяния, для которой  $\mu R \ll 1$ . Раскладывая интегралы в выражениях (5) и (6) в ряд по  $R$  и ограничиваясь квадратичными членами, получаем для свободно-сочлененного статистического зигзага (при  $\bar{l} = a$ )

$$I_\beta(\theta, a, R) = I_\beta(\theta, a, R = 0) \left[ 1 - \frac{\mu^2 R^2}{4} \left( 1 - \frac{1}{(\mu a)^2} \frac{1-z}{z} \right) \right], \quad (24)$$

где  $\beta = 1,2$ , а  $I_1$  и  $I_2$  означают относительные интенсивности света, рассеянного отдельными и различными цилиндрами. Если условие  $\mu R < 1$  и, следовательно, разложение (24) справедливо во всей области рассеяния от

малых  $\mu a$  вплоть до выхода  $\mu^2 I(\vartheta)$  на асимптотическую прямую, т. е. если  $a \gg R$ , то, раскладывая  $z$  в ряд в области малых и больших  $\mu a$ , получаем

$$I = I_{R=0} \cdot \left[ 1 - \frac{\mu^2 R^2}{6} \right] \quad \mu a < 1 \quad (25)$$

$$I = I_{R=0} \left[ 1 - \frac{\mu^2 R^2}{4} \left( 1 - \frac{2}{\pi \mu a} \right) \right] \quad \mu a > 1$$

Видно, что при  $R \neq 0$  рассеяние меньше, чем для случая  $R = 0$  при том же  $\mu$ . Однако, если выполняется условие  $R \ll a$ , то индикатриса рассеяния в широком интервале углов практически не меняется, ее ход определяется, по-прежнему, лишь размерами и гибкостью главной цепи макромолекулы.

Индикатрисы рассеяния, рассчитанные на ЭВМ по формулам (5) и (6) для различных соотношений между  $a$  и  $R$ , представлены на рис. 4 и 5.

Видно, что отличие  $R$  от нуля не сказывается в той области  $\mu$ , где  $\mu R \ll 1$ , однако при  $\mu R \sim 1$  рост величины  $\mu^2 I$  ослабевает, и она проходит через максимум при  $\mu R \approx 1,3$  (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при  $R \ll a$  область породовского перегиба и область, в которой сказывается ближний порядок («толщина»), разделены.

Таким образом, если молекула достаточно жесткая ( $a$  велико), то можно из кривых  $\mu^2 I$  получать информацию о «толщине» полимерной цепи.

Авторы благодарят А. М. Скворцова и Б. А. Федорова за обсуждение работы.

### Выводы

1. Рассмотрена индикатриса рассеяния рентгеновых лучей макромолекулой, моделируемой свободно-сочлененным статистическим зигзагом.
2. Проанализировано влияние на рассеяние заторможенности вращения сегментов, регулярности их длин, дискретности распределения рассеивающих центров, толщины сегментов.
3. Показано, что механизм гибкости и характер распределения рассеивающих центров сказывается на  $\mu^2 I$  как в области породовского перегиба  $\mu a \sim 1$ , так и в асимптотической части кривой  $\mu a \gg 1$ .
4. Толщина сегментов  $R$  сказывается в области  $\mu R \sim 1$ .

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Амплитуда света, рассеянного цилиндром при фиксированной ориентации в пространстве. Вычислим [18] амплитуду света, рассеянного цилиндром длиной  $l$  и диаметром  $2R$ , при этом будем считать, что  $\rho = 1$  внутри цилиндра и  $\rho = 0$  вне его. Тогда

$$A = A_e \int_V e^{-i\mu r} dV = 2 \int_{V'} \cos(\mu r) dV', \quad (n1)$$

где  $A_e$  — амплитуда рассеяния парой электронов, а  $V'$  — половина объема цилиндра.

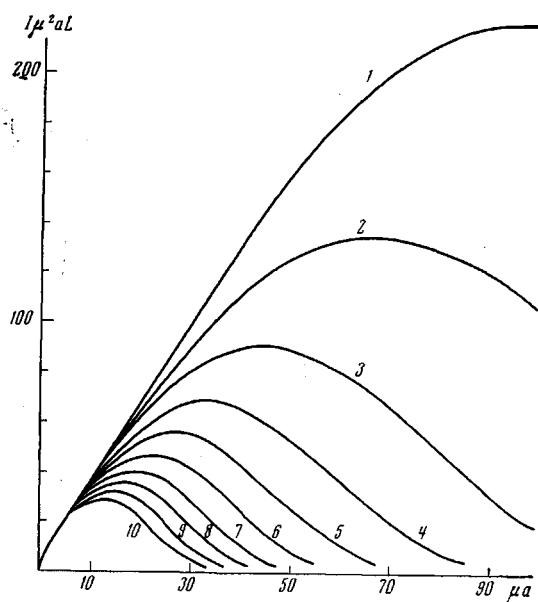


Рис. 5. Зависимость  $I \mu^2 La$  от  $\mu a$  при  $R/a$ , равных 0,01 (1), 0,02 (2), 0,03 (3), 0,04 (4), 0,05 (5), 0,06 (6), 0,07 (7), 0,08 (8), 0,09 (9), 0,1 (10)

Введем цилиндрическую систему координат  $z, \rho, \varphi$ , связанную с цилиндром (ось  $z$  параллельна оси цилиндра). Тогда

$$\mu r = \mu z \cdot \cos \chi - \mu \rho \sin \varphi \cdot \sin \chi, \quad (n2)$$

где  $\chi$  — угол между  $\mu$  и осью  $z$ .

Подставляя выражение (n2) в (n1) и интегрируя по  $\varphi$ , получаем

$$\int_V e^{-i\mu r} dV = 2 \int_0^z \cos(\mu z \cos \chi) dz \int_0^R 2\pi \rho J_0(\mu \rho \sin \chi) d\rho, \quad (n3)$$

где  $J_0(x)$  — бесселева функция нулевого порядка. Проводя интегрирование по  $z$  и  $\rho$ , получим

$$A = A_e \frac{4\pi R \sin\left(\frac{\mu l}{2} \cos \chi\right) J_1(\mu R \sin \chi)}{\mu^2 \cos \chi \sin \chi} \quad (n4)$$

Интенсивность света, рассеянного системой свободно-сочлененных цилиндов с фиксированным набором длин. Рассмотрим интенсивность света, рассеянного на точках, лежащих в  $j$ -м цилиндре с длиной  $l_j$

$$\begin{aligned} \langle P_{jj}(\mu, l_j, R) \rangle &= A_j \cdot A_j^* = \\ &= I_e(\mu) \cdot 16\pi^2 R^2 \int_0^\pi \frac{\sin^2\left(\frac{\mu l_j}{2} \cos \chi_j\right) J_1^2(\mu R \sin \chi_j)}{\mu^2 \cos^2 \chi_j \mu^2 \sin^2 \chi_j} \frac{\sin \chi_j}{2} d\chi_j, \end{aligned} \quad (n5)$$

где  $I_e(\mu) = A_e(\mu) A_e^*(\mu)$  — интенсивность рассеяния парой электронов.

Рассмотрим теперь интенсивность света, рассеянного на точках, лежащих в  $i$ -м и  $k$ -м цилиндрах при фиксированных углах  $\chi_i, \chi_{i+1}, \dots, \chi_{k-1}, \chi_k$  между  $\mu$  и осями цилиндров с номерами от  $i$  до  $k$  включительно

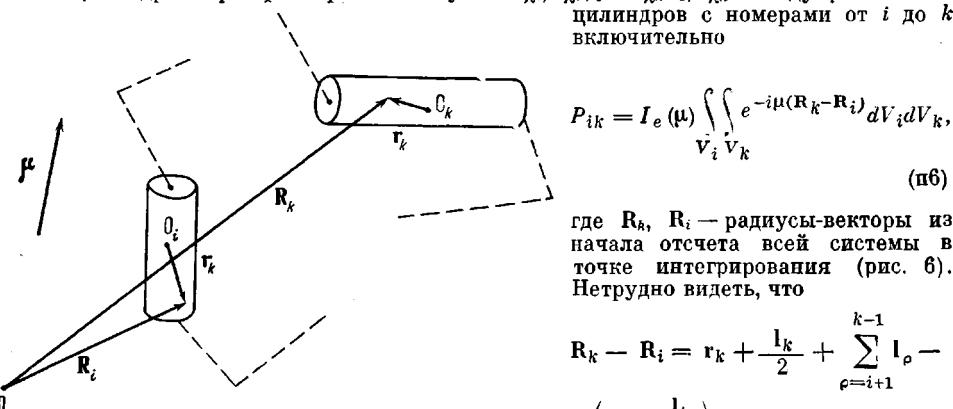


Рис. 6. Выбор систем отсчета для вычисления  $P_{ik}$

$$P_{ik} = I_e(\mu) \int_{V_i} \int_{V_k} e^{-i\mu(R_k - R_i)} dV_i dV_k, \quad (n6)$$

где  $R_k, R_i$  — радиусы-векторы из начала отсчета всей системы в точке интегрирования (рис. 6). Нетрудно видеть, что

$$R_k - R_i = r_k + \frac{l_k}{2} + \sum_{\rho=i+1}^{k-1} l_\rho - \left(r_i + \frac{l_i}{2}\right), \quad (n7)$$

где  $l_\rho$  — вектор длины цилиндра номера  $\rho$ .

Подставим уравнение (n7) в уравнение (n8) и, учитывая уравнения (n1) — (n4), получим

$$\begin{aligned} P_{ik}(\mu) &= I_e(\mu) \cdot \left\{ \prod_{\rho=i+1}^{k-1} e^{-i\mu l_\rho \cos \chi_\rho} \right\} \exp \left\{ -i\mu \frac{l_i}{2} \cos \chi_i \right\} \cdot \\ &\cdot \frac{4\pi R \sin\left(\frac{\mu l_i}{2} \cos \chi_i\right) \cdot J_1(\mu R \sin \chi_i)}{\mu \cos \chi_i \cdot \mu \sin \chi_i} \exp \left\{ i\mu \frac{l_k}{2} \cos \chi_k \right\} \cdot \\ &\cdot \frac{4\pi R \sin\left(\frac{\mu l_k}{2} \cos \chi_k\right) \cdot J_1(\mu R \sin \chi_k)}{\mu \cos \chi_k \cdot \mu \sin \chi_k} \end{aligned} \quad (n8)$$

Усредним  $P_{ik}(\mu)$  по всем взаимным ориентациям векторов  $\mathbf{l}_i \dots \mathbf{l}_k$  и  $\mu$ , учитывая независимость ориентаций  $\mathbf{l}_i \dots \mathbf{l}_k$  в пространстве

$$\langle P_{ik}(\mu) \rangle = \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \dots \int_0^{\pi} P_{ik}(\mu) \frac{\sin \chi_i}{2} d\chi_i \dots \frac{\sin \chi_k}{2} d\chi_k. \quad (\text{пп9})$$

Суммарная индикатриса рассеяния света для системы свободно-сочлененных цилиндров с фиксированным набором  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 \dots \mathbf{l}_n$  равна

$$P(\mu, l_1, \dots, l_n, R) = \sum_{j=1}^n \langle P_{jj} \rangle + 2 \sum_{h=2}^n \sum_{i=1}^{h-1} \langle P_{ik} \rangle \quad (\text{пп10})$$

Интенсивность света, рассеянного системой свободно-сочлененных цилиндров со статистически распределенными длинами. Проведем усреднение (пп10) с  $W(l_1, l_2, \dots, l_n)$  формула (2)). Подставляя формулы (пп5), (пп8)–(пп10) и интегрируя по всем  $l_i$ , получаем

$$\begin{aligned} P(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R) &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} dl_1 \dots dl_n W(l_1 \dots l_n) P(\mu, l_1 \dots l_n; R) = \\ &= 8\pi^2 R^2 I_e(\mu) \bar{n} \bar{l} \int_0^{\pi} \frac{J_1^2(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu^2 \sin^2 \chi (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi)} \frac{\sin \chi}{2} d\chi + \\ &+ 8\pi^2 R^2 \bar{l}^4 \bar{n} \left[ \prod_{\rho=i+1}^{k-1} z^{k-i+1} \right] \left[ \int_0^{\pi} \frac{J_1(\mu R \sin \chi) d\chi}{2\mu (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \varphi)} \right]^2 = \\ &= 8\pi^2 R^2 I_e(\mu) \cdot \bar{n} \bar{l}^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J_1^2(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu^2 \sin \chi (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi)} + \\ &+ 8\pi^2 R^2 I_e(\mu) \cdot \bar{l}^4 \frac{1}{1-z} \left\{ \bar{n} - 1 - \frac{z}{1-z} (1 - z^{\bar{n}}) \right\} \left[ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J_1(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi)} \right]^2, \end{aligned} \quad (\text{пп11})$$

где  $z = (\arctg \mu \bar{l}) / \mu \bar{l}$ .

Поделим  $P(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R)$  на  $P(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R)|_{\mu=0}$ ;  
тогда

$$\begin{aligned} I(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R) &= \frac{P(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R)}{P(\mu, \bar{l}, \bar{n}, R)|_{\mu=0}} = \frac{8}{\bar{n}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J_1^2(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu^2 R^2 (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi) \sin \chi} + \\ &+ \frac{8}{\bar{n}} \left[ \frac{1}{1-z} - \frac{1}{\bar{n}} \frac{1-z^{\bar{n}}}{(1-z)^2} \right] \left[ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J_1(\mu R \sin \chi) d\chi}{\mu R (1 + \mu^2 \bar{l}^2 \cos^2 \chi)} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{пп12})$$

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Kirste, in Small-Angle X-rays Scattering, N. Y., 1967, p. 33.
2. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., Б9, 232, 1969.
3. R. G. Kirste, R. G. Obertürg, Makromolek. Chem., 127, 301, 1969.
4. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд-во АН СССР, 1959.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.

6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, изд-во «Мир», 1971.
  7. J. Hermans, J. J. Hermans, J. Phys. Chem., 62, 1543, 1958.
  8. Б. А. Федоров, Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Биофизика, 8, 288, 1963.
  9. О. Кратку, G. Рогод. Recueil. trav. chim., 68, 1106, 1949.
  10. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Б. А. Федоров, Докл. АН СССР, 182, 322, 1968.
  11. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., C16, 4637, 1969.
  12. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, В. А. Зубков, J. Polymer Sci., 8, A-2, 177, 1970.
  13. О. Б. Птицын, in Conformation of Biopolymers, vol. I, 1967, p. 381.
  14. V. Luzzati, H. Benoit, Acta Crystallogr., 14, 297, 1961.
  15. О. Б. Птицын, Б. А. Федоров, Биофизика, 8, 659, 1963.
  16. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 47, 403, 1960.
  17. S. Heine, O. Kratky, J. Roppert, Makromolek. Chem., 56, 150, 1962.
  18. G. Fournet, Bull. Soc. frans. mineral. et cryst., 74, 33, 1951.
- 

## X-RAY SCATTERING BY CHAIN MOLECULES. THE ZIGZAG CHAIN MODELS

*T. M. Birshstein, A. N. Kachman*

### Summary

A study has been made of the angular dependence of x-ray scattering by chain molecules in dilute solutions. An analytical theory has been developed for two zigzag chain models: a regular zigzag chain and a statistical chain with freely jointed segments. The role of the segment length dispersion has been considered as well as the hindered rotation of segments and the local distribution of scattering elements. It has been shown that the mechanism of flexibility as well as the nature of the scattering elements distribution affect the scattering function both in the region of  $\mu a \sim 1$  ( $a$ -persistent length,  $\mu = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta$ ,  $\theta$ -half the scattering angle) and in the asymptotic region  $\mu a \gg 1$ . The influence of the thickness of segments on the scattering function has been analyzed with the use of a statistical zigzag model comprising freely jointed cylinders and has been shown to be sensitive to the cylinder radius  $R$  in the region  $\mu \geq 1/R$ .

---