объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Р17-88-597

Д.А.Светогорски

ФОРМФАКТОР АНИЗОТРОПНОЙ СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННОЙ ЦЕПИ

Направлено в "Liquid Crystals"

1988

I. Введение

Анизотропия полимерных материалов, как правило, приводит к анизотропной конформации макромолекул, из которых они состоят. Имеются многочисленные экспериментальные тому подтверждения, например, в работах по определению радиуса инерции макромолекул нативной целлюлозы /1/, полимерных сеток /2-3/, а также макромолекул основной цепи гребнеобразных жидкокристаллических полимеров (ЖКП) /4-7/.

В работах /8,9/ проведено теоретическое рассмотрение конформации макромолекул гребнеобразных ЖКП. В работах /9/ были предложены две модели анизотропных свободно-сочлененных цепей для гребнеобразных ЖКП в смектической и нематической мезофазах, с помощью которых проинтерпретированы имеющиеся экспериментальные данные по рассеянию нейтронов.

В данной работе рассматривается самая общая модель свободно-сочлененной цепи, которая содержит как частный случай упомянутую модели.

Особое внимание в рамках этой модели уделено интерпретации той области данных рассеяния, которая соответствует относительно большим углам рассеяния (область Кратки) и которая несет в себе информацию о структуре полимерной цепи в области размеров, сравнимых с величиной сегмента Куна. В работе рассмотрен метод Кратки в общем случае анизотропной свободно-сочлененной цепи. Метод Кратки для изотропного случая подробно изложен в обзоре /10/, а также в приведенных в нем ссылках.

2. Свободно-сочлененная цепь и ее формфактор

Классическая свободно-сочлененная цепь введена Куном и представляет из себя модельную цепь, состоящую из N одинаковых сегментов (Куна) длиной l, последовательно связанных один с другим, причем ее общая длина Nl должна совпадать с полной контурной длиной реальной цепи L^c. Ориентация каждого сегмента изотропна в пространстве и независима от ориентации остальных сегментов. Цепь идеальная — пересечение в пространстве различных сегментов не учитывается.

На языке статистической механики эта цепь описывается следующим распределением

$$\rho(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)=[1/4\pi\ell^2]^N\delta(r_1-\ell)\dots\delta(r_N-\ell), \quad (I)$$

где $\vec{r}_i$ – вектор i -го сегмента.

Естественным обобщением Куновской цепи является цепь с распределением

$$\rho(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)=\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)\dots\rho(\vec{r}_N), \quad (2)$$

где $\int\rho(\vec{r})d\vec{r}=1$ и $\rho(\vec{r})\geq 0$.

В общем случае контурная длина L такой цепи зависит от конкретной конфигурации цепи. Поэтому контурная длина реальной цепи L^e связана с параметрами свободно-сочлененной цепи формулой

$$L^e=\langle L\rangle=N\int r\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3)$$

Этот недостаток модели свободно-сочлененной цепи оказывается несущественным при вычислении физических величин, так как при больших N относительное количество конфигураций цепи, которое имеет контурную длину, существенно отличающуюся от $\langle L\rangle$, незначительно.

Можно рассчитать формфактор свободно-сочлененной цепи, имеющей распределение (2) в общем случае. Напомним, что формфактор системы, состоящей из М точечных рассеивателей имеет вид

$$P(\vec{q})=\frac{1}{M^2}\sum_{i,j=1}^{M}e^{i\vec{q}(\vec{x}_i-\vec{x}_j)}. \quad (4)$$

где $\vec{q}$ – волновой вектор рассеяния ($q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta/2$, λ – длина волны излучения или частицы, θ – угол рассеяния). Именно величина $P(\vec{q})$ измеряется в эксперименте по упругому когерентному рассеянию нейтронов на малые углы.

В случае анизотропной свободно-сочлененной цепи мы должны знать распределение рассеивающих центров по сегменту Куна. Пусть это распределение описывается функцией $\eta(s)$, где s изменяется от $-r/2$ до $r/2$ и $s=0$ в центре сегмента Куна.

Так же как и свободно сочлененная цепь, распределение $\eta(s)$ носит модельный характер. Им может быть, например, дискретное распределение

$$\eta(s)=\sum_{k=1}^{n}\delta(|s|-kd), \quad (5)$$

которое в случае $d\ll 1$ можно заменить неравенством

$$\eta(s)=\begin{cases}1 & [illegible]\\ 0 & [illegible]\end{cases} \quad (6)$$

В дальнейшем в конкретных расчетах всегда будем использовать распределение (6).

При помощи $\eta(s)$ формфактор свободно сочлененной цепи с распределением (2) можно представить в виде

$$P(\vec{q})=\Big\langle\sum_{i,j=1}^{N}e^{i\vec{q}(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}\int ds_i ds_j\,\eta(s_i)\eta(s_j)e^{i\vec{q}(\vec{e}_i s_i-\vec{e}_j s_j)}\Big\rangle, \quad (7)$$

где R_i – радиус-вектор центра сегмента, а $\vec{e}_i=\vec{r}_i/r_i$. Через $\langle\dots\rangle$ обозначено усреднение с распределением (2).

Величина S определяется выражением

$$S=\Big\langle\sum_{i,j=1}^{N}\int ds_i ds_j\,\eta(s_i)\eta(s_j)\Big\rangle. \quad (8)$$

Имея в виду, что

$$\vec{R}_i-\vec{R}_j=\frac{1}{2}\vec{r}_j+\sum_{k=j+1}^{i-1}\vec{r}_k+\frac{1}{2}\vec{r}_i, \quad (9)$$

(7) можно представить в виде

$$P(\vec{q})\sim\sum_{i=1}^{N}\langle|A_i|^2\rangle+2\,\mathrm{Re}\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\langle A_i e^{i\vec{q}\vec{r}_i/2}\rangle\prod_{k=j+1}^{i-1}\langle e^{i\vec{q}\vec{r}_k}\rangle\langle A_j e^{i\vec{q}\vec{r}_j/2}\rangle, \quad (I0)$$

где $A_i=\int ds_i\,\eta(s_i)e^{i\vec{q}\vec{e}_i s_i}$.

В (I0) усреднение $\langle\dots\rangle$ проводится при помощи распределения по длине одного сегмента $\rho(\vec{r})$, типа (2). С учетом этого выражение (I0) приобретает вид

$$P(\vec{q})\sim NA^2+2\,\mathrm{Re}\,B^2\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}C^{i-j-1}, \quad (11)$$

где

$$A^2=\langle|A|^2\rangle=\int AA^*\rho(\vec{r})d\vec{r},$$
$$B=\langle Ae^{i\vec{q}\vec{r}/2}\rangle=\int Ae^{i\vec{q}\vec{r}/2}\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (12)$$
$$C=\langle e^{i\vec{q}\vec{r}}\rangle=\int e^{i\vec{q}\vec{r}}\rho(\vec{r})d\vec{r}.$$

После суммирования получаем окончательно

$$P(\vec{q})\sim NA^2+[illegible]. \quad (13)$$

Для непрерывного распределения (6) (ненормированного) выражения (12) приобретают конкретный вид

$$A^2=\int [illegible]\,\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (14)$$

$$B=\int r\left(\sin \vec{q}\,\vec{r}/\vec{q}\,\vec{r}\right)\rho(\vec{r})\,d\vec{r}\,, \quad C=\int\cos(\vec{q}\,\vec{r})\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r},$$

если $\rho(\vec{r})=\rho(-\vec{r})$. Ввиду того, что величины A^2, B и C действительны, знак Re в (I3) пропущен. Величину S, определенную выражением (8), можно представить в виде

$$S=\sum_{i=1}^{N}\langle A_i(q=0)\,A_i^*(q=0)\rangle+\sum_{i,j=1}^{N}\langle A_i(q=0)\rangle\langle A_j^*(q=0)\rangle\;,$$

или

$$S=N\overline{A^2}(q=0)+(N^2-N)\,B^2(q=0)\;.$$

Последнее выражение можно представить в виде

$$S=N^2B^2(q=0)\left[1+\frac{1}{N}\,\frac{\overline{A^2}(q=0)-B^2(q=0)}{B^2(q=0)}\right]\;. \qquad (I5)$$

Физический смысл величины S – это интенсивность рассеяния вперед (т.е. при $q=0$). Второе слагаемое в (I5) отлично от нуля в случае, если величина сегмента Куна анизотропной свободно-сочлененной цепи неодинакова в различных направлениях $\vec{e}=\vec{r}/r$. Это приводит, как было указано выше, к различным длинам цепи при разных конфигурациях. Рассматриваемая модель имеет физический смысл в том случае, когда второе слагаемое в (I5) пренебрежимо мало. Это условие можно использовать и как критерий применимости модели анизотропной свободно-сочлененной цепи.

Окончательно формфактор анизотропной свободно-сочлененной цепи принимает вид

$$P(q)=\left(N\overline{A^2}+\frac{2B^2}{(1-C)^2}\left(N(1-C)-1+C^N\right)\right)\Big/S\,, \qquad (I6)$$

где S вычисляются с помощью (I5), а A^2, B и C с помощью (I4).

3. Формфактор Дебая для свободно-сочлененной цепи

Формфактор свободно-сочлененной цепи Куна (без учета объемных эффектов) при достаточно малых q и больших N имеет универсальный вид. Для нее Дебай получил выражение

$$P_D=\frac{2}{x^2}\left(e^{-x}+x-1\right), \qquad (I7)$$

где $x=R_g^2q^2$, а R_g^2 – средний квадрат радиуса инерции цепи.

В этом разделе мы покажем, что выражение (I7) выполняется для любой свободно-сочлененной цепи и может различаться лишь выражением для X. Пусть ℓ – некоторая характерная средняя длина сегмента Куна свободно-сочлененной цепи, например $\ell=\langle r\rangle$. Соотношение (I7) выполняется при условии

$$\ell q<1. \qquad (I8)$$

Если это условие выполнено, то величины A^2, B и C в (I4) мало будут зависеть от q и $C\approx 1$.

Близость величины C к единице указывает на то, что изменение формфактора (I6) в области (I8) обусловлено в основном изменением второго слагаемого. Для C можно воспользоваться выражением

$$C\simeq 1-\frac{1}{2}\langle(\vec{q}\cdot\vec{r})^2\rangle\,, \qquad (I9)$$

а величины A^2 и B можно вычислить при $q=0$. При достаточно большом N (второе условие применимости формфактора Дебая!) выражение (I6) можно представить в виде

$$P(q)\simeq\frac{N\overline{A^2}(q=0)}{S}+\frac{2B^2(q=0)}{S\,y^2}\left[e^{-Ny}+Ny-1\right], \qquad (20)$$

где

$$y=\frac{1}{2}\langle(\vec{q}\cdot\vec{r})^2\rangle$$

Далее, имея в виду, что при больших N $S\approx N^2B^2(q=0)$, из выражения (20) получаем формфактор Дебая (I7) с параметрами

$$X=\frac{N\langle(\vec{q}\cdot\vec{r})^2\rangle}{2}\,. \qquad (2I)$$

При этом пренебрегаем первым слагаемым в (20), которое пропорционально $1/N$.

Рассмотрим подробнее величину X. Ее можно представить в следующем виде

$$X=\frac{N}{2}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}q_\alpha q_\beta C_{\alpha\beta}\,, \qquad (22)$$

где

$$C_{\alpha\beta}=\int r_\alpha r_\beta\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r}\,, \qquad (23)$$

а α и β – индексы координат.

Тензор $C_{\alpha\beta}$ симметричен, и поэтому всегда найдется такая координатная система, в которой он диагонален. Обычно эта координатная система легко определяется – она связана с макроскопическими свойствами симметрии образца. На малых углах ($q\to 0$) формфактор Дебая приближенно имеет вид

$$P_D\approx 1-X/3=1-\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}q_\alpha q_\beta R^2_{\alpha\beta}\,, \qquad (24)$$

где

$$R_{\alpha\beta} = N\, l_{\alpha\beta}/6. \tag{25}$$

Формфактор Дебая можно также представить в виде

$$P_D \simeq 1 - q^2 \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} e_{q\alpha} e_{q\beta} R_{\alpha\beta}, \tag{26}$$

где $\vec{e}_q = \vec{q}/q$.

Из выражения (26) видно, что при фиксированном $\vec{e}_q$ и $q \to 0$ коэффициент при члене q^2, который измеряется экспериментально, представляет свертку тензора $R_{\alpha\beta}$ с тензором $e_{q\alpha} e_{q\beta}$.

Нетрудно убедиться, что средний квадрат радиуса инерции цепи $\overline{R_g^2}$ связан с тензором R соотношением

$$\overline{R_g^2} = R_{11} + R_{22} + R_{33} = Tr\, R. \tag{27}$$

С учетом вышеизложенного параметр X можно представить как

$$X = \sum_{\alpha,\beta}^{3} q_\alpha q_\beta R_{\alpha\beta}. \tag{28}$$

Ввиду того, что диагональные компоненты тензора R положительны, мы приходим к выводу, что параметр X является положительной квадратичной формой относительно q_α. Отсюда следует, что в $\vec{q}$-пространстве поверхности постоянных значений X являются эллипсоидами.

Так как формфактор Дебая P_D выражается только через параметр X, то и поверхности равной интенсивности для P_D являются эллипсоидами. Формфактор любого рассеивающего объекта на малых углах имеет вид (26).

Примечательной особенностью формфактора идеальной анизотропной свободно сочлененной цепи оказывается тот факт, что поверхности равной интенсивности остаются эллипсоидами не только в малоугловой области, но и в области гораздо больших углов, а именно в области Дебая.

Это обстоятельство дает удобный критерий для определения области Дебая в случае анизотропных цепей, а именно: если кривые равной интенсивности в плоскости двухкоординатного позиционно чувствительного детектора перестали быть эллипсами, то эта область значений q выходит за рамки области Дебая.

4. Формфактор свободно-сочлененной цепи на больших углах

На больших углах ($q \to \infty$) величина $C < 1$, и выражение для формфактора (16) упрощается,

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{S}\left(N\overline{A^2} + \frac{2B^2(N-1)}{1-C} \right). \tag{29}$$

В этой области $P(\vec{q}) \sim 1/N$, так как $S \sim N^2$, и зависимость формфактора $P(\vec{q})$ от $\vec{q}$ определяется величинами $\overline{A^2}$ и B. Можно показать, что при $q \to \infty$ обе эти величины ведут себя как $1/q$. Поэтому при больших q формфактор определяется в основном величиной $\overline{A^2}$. Для нахождения асимптотики $\overline{A^2}$ заметим, что в этой области основной вклад в $\overline{A^2}$ дает основной максимум ($\vec{q}\cdot\vec{r} = 0$) осциллирующей функции под интегралом в (14). Поэтому можно записать приближенно

$$\overline{A^2} = \int r^2 e^{-\frac{(\vec{q}\vec{r})^2}{12}} \rho(\vec{r})\, d\vec{r}. \tag{30}$$

Для вычисления последнего интеграла введем сферическую координатную систему с полярной осью, лежащей в направлении $\vec{q}$. Кроме того, для распределения ρ положим, в качестве грубого приближения, что $\theta = \pi/2$.

Тогда

$$A^2 = \int d\varphi\, d\theta \sin\theta\, dr\, r^4 e^{-\frac{q^2 r^2 \cos^2\theta}{12}} \rho(r, \varphi, \theta = \pi/2).$$

Если $q r \gg 1$, то интегрирование по θ дает

$$A^2 = \frac{\sqrt{12\pi}}{q} \int d\varphi\, dr\, r^3 \rho(r, \varphi, [illegible]),$$

или

$$A^2 = [illegible]. \tag{31}$$

Более точное выражение следующее

$$A^2 = \frac{2\pi}{q}\int r\, \delta\left(\frac{\vec{q}\vec{r}}{q}\right) \rho(\vec{r})\, d\vec{r}. \tag{32}$$

В этом можно убедиться, сравнивая (31) с величиной A^2, вычисленной для точно решаемой модели классической свободно сочлененной цепи Куна /10/, когда $\rho(\vec{r}) = \delta(r - l)$.

С помощью (32) формфактор $P(q)$ анизотропной свободно сочлененной цепи можно представить в виде

$$P(q) = [illegible]. \tag{33}$$

величина $g(\vec{e}_q)$ в случае [illegible] цепи не зависит от $\vec{e}_q$ и хорошо определяется экспериментально.

Модель, которая будет предложена далее, а именно конкретное распределение $g(\vec{e}_q)$, построена исходя из убеждения, что для анизотропной цепи функцию $g(\vec{e}_q)$ можно определить из эксперимента с достаточной точностью.

5. Экспериментальные возможности для определения параметров свободно-сочлененной цепи

В индикатриссе рассеяния идеальной достаточно длинной цепи можно выделить три характерные области:

1. Область Дебая – определяется условием $q\ell \ll 1$ и формфактор цепи близок к формфактору Дебая (17). В этой области обратного пространства формфактор зависит от размеров порядка величины всего полимерного клубка.

2. Область Кратки – в этой области $q\ell \gg 1$ и формфактор пропорционален $1/q$. Здесь формфактор зависит от размеров порядка величины сегмента Куна и меньше.

3. Переходная область – область между областями Дебая и Кратки. В ней проявляются размеры порядка нескольких сегментов Куна.

Переходная область пока еще изучена плохо из-за того, что она не имеет универсального характера, т.е. индикатрисса рассеяния в этой области зависит от конкретной структуры полимерной цепи.

В этой области, например, проявляется конкретный механизм гибкости цепи – персистентный, механизм поворотной изомерии и т.д.

Наша задача сводится к тому, чтобы построить такую модель анизотропной свободно-сочлененной цепи, которая позволила бы с помощью экспериментальных данных, полученных в области Дебая и в области Кратки, определить все ее параметры.

Обозначим через $R^{\ell}_{\alpha\beta}$ и $g^{\ell}(\vec{e}_q)$ величины (25) и (33), определенные из эксперимента. Эти две величины зависят от длины цепи L^{ℓ} и пропорциональны L^{ℓ} и $1/L^{\ell}$ соответственно. Однако существует величина q^*, имеющая размерность обратной длины, введенная Кратки, которая не зависит от длины цепи и является экспериментально определяемой величиной, зависящей только от гибкости цепи. Она определяется пересечением асимптоты формфакторов Дебая (при $x \to \infty$) и асимптоты в области Кратки (33)

$$\frac{2}{(q^*)^2\, 3 e_{q\alpha} e_{q\beta} R_{\alpha\beta}} = \frac{g^{\ell}(\vec{e}_q)}{q^*} . \qquad (34)$$

Вместо q^* можно ввести величину $\lambda^* = \frac{2\pi}{q^*}$, для которой получаем с помощью (34)

$$\lambda^*_{\ell}(\vec{e}_q) = 3\pi\, g^{\ell}(\vec{e}_q)\, e_{q\alpha} e_{q\beta} R_{\alpha\beta} . \qquad (35)$$

Уравнение (34) определяет поверхность в пространстве $\vec{q}$. В классическом случае (цепи Куна) $q^* = const$ и эта поверхность является сферой.

Для анизотропной свободно-сочлененной цепи теоретическое выражение для λ^* можно получить из соответствующих значений для $R_{\alpha\beta}$ (25) и $g(\vec{e}_q)$ (33)

$$\lambda^*(\vec{e}_q) = \frac{\pi^2 \langle r\, \delta(\frac{\vec{q}\cdot\vec{r}}{q\, r}) \rangle\, e_{q\alpha} e_{q\beta} R_{\alpha\beta}}{\langle r \rangle^2} \qquad (36)$$

В классическом случае $\rho(\vec{r}) \sim \delta(r - \ell)$, и получаем

$$\lambda^* = \frac{\pi^2}{6} \ell . \qquad (37)$$

Здесь уместно отметить, что классическая цепь Куна зависит только от двух параметров ℓ и N и, следовательно, определяя экспериментально λ^*_{ℓ} и R^{ℓ}_{q}, мы тем самым определяем оба параметра цепи Куна. Эту особенность куновской цепи мы сохраним и для анизотропной модели.

Однако всегда следует иметь в виду, что независимое экспериментальное определение длины цепи L^{ℓ} может не совпадать с величиной $L = N\ell$, получаемой из малоуглового эксперимента с помощью модели анизотропной свободно-сочлененной цепи.

6. Модель анизотропной свободно-сочлененной цепи

Во всех дальнейших рассуждениях мы исходим из того, что из данных малоуглового эксперимента можно определить с хорошей точностью величины $R^{\ell}_{\alpha\beta}$ (25) и $g^{\ell}(\vec{e}_q)$ (33). Тогда выбором распределения функции $\rho(\vec{r})$ для анизотропной свободно сочлененной цепи в виде

$$\rho(\vec{r}) = \delta(\ldots) \; [illegible] \qquad (38)$$

где a, b, c – константы, а $f(\ldots)$ – функция, которую наряду с величинами a, b и c необходимо определить. Это можно сделать с помощью следующих уравнений

$$R^{\ell}_{\alpha\beta} = [illegible] \qquad (39)$$

$$g_\ell(\vec{e}_q) = \frac{2\pi^2 \langle r\,\delta(\frac{\vec{q}\cdot\vec{r}}{q\,r}) \rangle_f}{\Lambda \langle r \rangle_f^2}, \tag{40}$$

$$1 = \int \rho_f(\vec{r})\,d\vec{r}, \tag{41}$$

где через $\langle \ldots \rangle_f$ обозначено усреднение с распределением ρ_f.

Все дальнейшее рассмотрение будет касаться только цилиндрически симметричного случая, как наиболее актуального. Для этого случая

$$\rho_f(\vec{r}) = \delta\left(\sqrt{(x^2+z^2)/b^2 + y^2/a^2} - 1\right) f\left(\frac{y}{r}\right) / a b^2, \tag{42}$$

причем $f(-y/r) = f(y/r)$.

Распределение ρ_f представлено в такой координатной системе, в которой тензор $\ell_{\alpha\beta}$ диагонален.

Расчет величин $\overline{A^2}$, B, C, а также $\langle r\,\delta(\frac{\vec{r}\cdot\vec{q}}{r\,q}) \rangle_f$ связан с определенными техническими трудностями. Сделаем, поэтому , ряд преобразований над этими величинами, приводя их к форме, удобной для расчетов. Для того чтобы сохранить общность полученных результатов, рассмотрим случай, когда образец повернут на некоторый произвольный угол относительно направления падающего на него пучка. Отметим, что в общем случае для анизотропного образца,не обладающего симметрией,измерения под разными углами обязательны. Это связано с тем, что плоский детектор малоуглової установки всегда измеряет формфактор только в одной плоскости обратного пространства. Измерение индикатриссы рассеяния для всех направлений вектора $\vec{q}$ требует поворота образца на различные углы.

В случае азимутальной симметрии образца (при соответствующей его ориентации) и наличии двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора достаточно проведения одного измерения. В этом случае ряд измерений при разных углах может оказаться полезным для лучшей характеристики образца и улучшения статистической точности результата.

Выберем лабораторную систему координат так, чтобы ось z_0 была направлена вдоль пучка, а оси x_0 и y_0 лежали в плоскости детектора. Образец расположим так, чтобы его ось x совпадала с осью x_0, а ось y составляла угол ψ с осью y_0 $(0 < \psi < \pi/2)$.

В лабораторной координатной системе вектор $\vec{q}$ имеет следующие компоненты:

$$\vec{q} = q\,(\cos\psi_q, \sin\psi_q, 0), \tag{43}$$

а в координатной системе образца

$$\vec{q} = q\,(\cos\psi_q, \sin\psi_q\cos\psi, \sin\psi_q\sin\psi). \tag{44}$$

Со всеми интересующими нас интегралами мы проделаем одинаковые преобразования, поэтому проследим за ними на примере одного из них, а именно $\overline{A^2}$.

Первое преобразование - масштабное преобразование координат

$$x' = x/b \quad y' = y/a \quad z' = z/b. \tag{45}$$

При этом $\overline{A^2}$ приобретает вид

$$\overline{A^2} = \int r'^2 \left[\frac{\sin \vec{q}'\cdot\vec{r}'/2}{\vec{q}'\cdot\vec{r}'/2}\right]^2 \delta(r'-1)\, f\left(\frac{y'}{r}\right) d\vec{r}', \tag{46}$$

где $\vec{q}' = q\,(b\cos\psi_q, a\sin\psi_q\cos\psi, b\sin\psi_q\sin\psi)$,

$r = \sqrt{b x'^2 + a^2 y'^2 + b^2 z'^2}$.

Перейдем далее в координатную систему, в которой ось x направлена вдоль $\vec{q}'$. Это можно сделать с помощью двух вращений, сначала на угол ψ' вокруг оси x', а затем на угол ψ_q' вокруг новой оси z''. При этом матрица преобразований имеет вид

$$T(\psi', \psi_q') = \begin{pmatrix} \cos\psi_q' & -\sin\psi_q' & 0 \\ \cos\psi'\sin\psi_q' & \cos\psi'\cos\psi_q' & -\sin\psi' \\ \sin\psi'\sin\psi_q' & \sin\psi'\cos\psi_q' & \cos\psi' \end{pmatrix}, \tag{47}$$

где

$$\sin\psi' = \frac{a\sin\psi}{\sqrt{a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi}}, \quad \sin\psi_q' = \frac{\sqrt{a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi}\,\sin\psi_q}{\sqrt{b^2\cos^2\psi_q + (a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi)\sin^2\psi_q}}, \tag{48}$$

$$\cos\psi' = \frac{b\cos\psi}{\sqrt{a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi}}, \quad \cos\psi_q' = \frac{b\cos\psi_q}{\sqrt{b^2\cos^2\psi_q + (a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi)\sin^2\psi_q}}.$$

Новые координаты вектора $\vec{r}''_\alpha$ связаны с координатами r'_β соотношением

$$r''_\alpha = T_{\alpha\beta}\, r'_\beta.$$

В последней координатной системе для $\overline{A^2}$ имеем

$$\overline{A^2} = \int r''^2 \left[\frac{\sin q' x''/2}{q' x''/2}\right]^2 \delta(r''-1)\, f\left(\frac{y'}{r}\right) d\vec{r}'', \tag{49}$$

где

$$r = \sqrt{b^2 r''^2 + (a^2 - b^2) y'^2}, \quad y' = \cos\psi'\sin\psi_q' x'' + \cos\psi'\cos\psi_q' y'' - \sin\psi' z''.$$

Выражение для y' можно еще упростить, проводя вращение вокруг оси x''. Матрица преобразования при таком вращении имеет вид

$$T_c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}, \tag{50}$$

где

$$\cos\alpha = \frac{\cos\psi'\cos\psi_t'}{\sqrt{\cos^2\psi'\cos^2\psi_t' + \sin^2\psi'}}, \quad \sin\alpha = \frac{\sin\psi'}{\sqrt{\cos^2\psi'\cos^2\psi_t' + \sin^2\psi'}}.$$

В этой координатной системе A^2 имеет вид (49), а y' определяется выражением

$$y' = \cos\psi'\sin\psi_t' x_c + \sqrt{\cos^2\psi'\cos^2\psi_t' + \sin^2\psi'}\, z_c. \tag{51}$$

Далее, переходя в сферическую систему координат, где

$x_c = r_c\cos\theta$, $y_c = r_c\sin\theta\cos\varphi$, $z_c = r_c\sin\theta\sin\varphi$,

имеем окончательное выражение для A^2:

$$A^2 = \int r^2 \left(\sin(q'\cos\theta/2)/(q'\cos\theta/2)\right)^2 f\left(\frac{ay'}{r}\right)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi, \tag{52}$$

$$r = \sqrt{b^2 + (a^2 - b^2)y'^2}, \quad y' = \cos\psi'\sin\psi_t'\cos\theta + \sqrt{\cos^2\psi'\cos^2\psi_t' + \sin^2\psi'} \times \sin\theta\cos\varphi.$$

Аналогично, для других величин получаем

$$B = \int r\left(\sin(q'\cos\theta)/(q'\cos\theta)\right) f\left(\frac{ay'}{r}\right)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi,$$
$$C = \int \cos(q'\cos\theta)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{53}$$

Те же самые преобразования можно произвести с асимптотическим выражением для A^2,

$$A^2(q \to \infty) \simeq \frac{4}{q} \int r^2 (\cos\theta)\, f\left(\frac{ay'}{r}\right)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi \; [illegible],$$

или

$$A^2(q \to \infty) \simeq [illegible] \tag{54}$$

где

$$r_0 = \sqrt{b^2 + (a^2 - b^2)y_0'^2}, \quad y_0 = \sqrt{\cos^2\psi'\cos^2\psi_t' + \sin^2\psi'}\, \cos\varphi.$$

Другие интегралы, которые необходимо рассчитать, не содержат вектора q', и для них достаточно провести вычисления в штрихованной системе координат:

$$\int \rho_f\, d\Omega' = \int f\left(\frac{ay'}{r}\right) [illegible]. \tag{55}$$

где $r = \sqrt{b^2 + (a^2 - b^2)\cos^2\theta}$, $y' = \cos\theta$,

и

$$\langle r \rangle = \int r \rho_f\, d\Omega = \int r f\left(\frac{ay'}{r}\right)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{56}$$

Более детальная процедура определения параметров a, b, c и N функции f в этой работе рассматриваться не будет. Эта задача может быть решена различными способами в зависимости от вкуса исследователя. Отметим только, что мы привели окончательные выражения для величин A^2, B и C потому, что для относительно коротких цепей экспериментальные данные лучше аппроксимировать непосредственно формфактором (16).

7. Выводы

С точки зрения статистической механики самой простой моделью полимерной цепи является свободно-сочлененная цепь. В этой работе был рассмотрен самый общий вид свободно-сочлененной цепи и вычислен ее формфактор.

Было показано, что, как и следовало ожидать, в малоугловой области формфактор рассмотренной анизотропной свободно-сочлененной цепи переходит в формфактор Дебая.

Поверхности равных значений формфактора Дебая анизотропной свободно-сочлененной цепи являются эллипсоидами.

Этот результат относится к любой идеальной цепи (цепи без самопересечений), что следует из универсального характера формфактора Дебая.

Внимательное рассмотрение процедуры Кратки в случае анизотропной свободно-сочлененной цепи показало, что адекватная модель, одинаково хорошо описывающая индикатриссу рассеяния и в области Дебая, и в области Кратки, должна быть существенно сложнее по сравнению с изотропным случаем. Однако информация, которая принципиально может быть получена в этом случае, гораздо больше.

Например, с помощью исследования синтетических жидкокристаллических полимеров на больших углах можно получить информацию об угловом распределении проходного сегмента основной цепи смектического полимера, который образует дефект в слое мезогенов.

Угловое распределение сегментов Куна анизотропной цепи представляет большой интерес и в случае нематических полимеров. Здесь важно выяснить, отличается ли это распределение от углового распределения для смектических полимеров. Все это делает проведение измерений в области Кратки весьма актуальными. Интерпретация данных по рассеянию на анизотропных полимерных объектах становится возможной с помощью предложенной модели.

Автор благодарит А.Б.Кунченко, С.Г.Костромина, Ю.М.Останевича, В.Б.Приезжева и В.П.Шибаева за полезные обсуждения и стимулирующий интерес к работе.

Литература

1. Fischer, E.W., Herchenroder, P., Manley, R.S.J., and Stamm, M., 1978, Macromolecules, 11, 213.
2. Bastide, J., Duplessix, R., Picot, C., Candau, S., 1984, Macromolecules, 17, 83.
3. Yu, H., Kitano, T., Kim, C.Y., Amis, E.J., Chang, T., Landry, M., Wesson, J.A., Han, C.C., Lodge, T.P., Glinka, C.J. Polym.Prepr., 1985, 26-2, 60.
4. Kirste, R.G., Ohm, H.G., 1985, Macromol.Chem.Rapid Commun., 6,179.
5. Keller, P., Carvalho, B., Cotton, J.P., Lambert, M., Moussa, F., Pepy, G., 1985, J.Physique Lett., 46, L-1065.
6. Moussa, F., Cotton, J.P., Hardouin, F., Keller, P., Lambert, M., Pepy, G., Mauzac, M., Richard, H., 1987, J.Physique, 48, 1079.
7. Kalus, J., Kostromin, S.G., Shibaev, V.P., Kunchenko, A.B., Ostanevich, Yu.M., Svetogorsky, D.A., 1988, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 255, 347.
8. Renz, W., Warner, M. 1986, Phys.Rev.Lett., 56, 1268.
9. Kunchenko, A.B., Svetogorsky, D.A., 1986, J.Physique, 47, 2015. Kunchenko, A.B., Svetogorsky, D.A., 1987, Liquid Crystals, 2, 617.
10. Kirste, R.G., Oberthür, R.C., 1982, Small-angle X-ray scattering, edited by O.Glatter and O.Kratky (Academic Press).

Рукопись поступила в издательский отдел
3 августа 1988 года.

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика