Том (А) XVII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1975 № 8

УДК 541.64:539(107+26)

АНАЛИЗ ФОРМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МАКСИМУМА НА КРИВОЙ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ И РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАССТОЯНИЙ

Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова

В работе обсуждены вопросы, связанные с расчетами средних межмолекулярных расстояний и размеров областей когерентного рассеяния на основании кривой дифракции аморфных полимеров. Для расплавов парафинов и ПЭ найдено значение коэффициента в интерференционном уравнении, которое позволяет найти значение средних межмолекулярных расстояний. Связь между информацией, получаемой из разностной кривой радиального распределения и непосредственно на экспериментальной кривой интенсивности, показана на примере поликарбоната. Для изучения того, как изменения в ближнем порядке отражаются на кривой радиального распределения, была проведена серия расчетов на гипотетических кривых интенсивности.

Экспериментаторы, занимающиеся исследованием структуры аморфных веществ дифракционными методами (рентгеновская, электронная дифракция), сталкиваются с большими трудностями при расчетах, связанных с определением средних межмолекулярных расстояний и размеров областей ближнего порядка. В случае одноатомных веществ и простейших химических соединений порой удается, не прибегая к сложным расчетам кривых радиального распределения, определить некоторые структурные параметры непосредственно из кривых рассеяния. В простейшем случае расчет средних межмолекулярных расстояний проводится по уравнению Вульфа — Брегга, что дает порядок величины с точностью до 10—15%.

Для жидкостей, в которых атомы имеют сферическую форму, ранее было показано [1], что положение главного дифракционного пика удовлетворительно описывается уравнением Эренфеста — Кеезома

$$1{,}23\,\lambda = 2a\sin\theta, \qquad (1)$$

где a — среднее расстояние между любым атомом и его ближайшими соседями. Расчеты на основании этого уравнения до сих пор достаточно часто можно встретить в печати, и потому целесообразно обсудить применимость уравнения (1). Приведенное уравнение было получено из формулы Дебая [2], согласно которой функция интерференции будет

$$Y(s) = 1 + \frac{1}{N}\sum N_x \frac{\sin 2\pi s x}{2\pi s x}$$

где N — число атомов в рассеивающем объеме; N_x — число пар атомов, находящихся на расстоянии x; $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ Каждый член $\sin 2\pi s x/2\pi s x$ имеет свой первый максимум при $s_m = 2\sin\theta_m/\lambda = 1{,}23/x_m$. Данное уравнение собственно и является уравнением Эренфеста — Кеезома, т. е. если в веществе имеется некоторое, часто повторяющееся расстояние x_m (например, крат-

чайшее расстояние между двумя соприкасающимися атомами), то на кривой дифракции появится отвечающий ему максимум под углом, определяемым из вышеприведенного уравнения.

Как было сказано, данное уравнение с наибольшим основанием можно применять к одноатомным жидкостям. Однако и в этом случае при изменении упаковки атомов коэффициент в уравнении может изменяться от значения 1,1 до 1,2 [2]. В случае неупорядоченных структур следует ожидать еще больших отклонений.

Расчет средних межмолекулярных расстояний более затруднен в случае молекул, имеющих сложное строение. Так, при расчете межмолекулярного расстояния для длинноцепных парафинов по уравнению Эренфеста — Кеезома [1] получено значение, явно завышенное (5,69 Å). Соответствующее вычисление значения межмолекулярного расстояния в расплавах парафинов при комнатной температуре по уравнению Вульфа — Брегга [3] равно 4,63 Å. Разница в значениях достаточно велика, если учесть к тому же, что истинное значение [1], вычисленное из известных данных по плотности и молекулярному весу исследованных систем, равно 5,0—5,1 Å.

Как можно было убедиться на данном примере, простой расчет по уравнениям Вульфа — Брегга и Эренфеста — Кеезома даже в случае простейших парафиновых молекул не дает правильного значения величин для среднего межмолекулярного расстояния.

Еще менее определенное положение существует при расчете размеров областей упорядочения по полуширине аморфного гало. Прямой расчет эффективных размеров областей упорядочения по известной формуле Шеррера $L=0{,}9\lambda/\cos\theta_0\Delta'(2\theta)$ (λ — длина волны дифрагированного излучения; θ_0 — угол дифракции; $\Delta'(2\theta)$ — угловая ширина в точке на половинной высоте максимума интенсивности наблюдаемой линии) дает очень приближенные и мало отличающиеся для различных полимеров значения, заключенные в области 10—15 Å [4].

Более полную информацию о внутренней структуре вещества можно получить, воспользовавшись обращением Фурье экспериментальной кривой интенсивности [5]. В общем случае из кривой радиального распределения можно получить межатомные расстояния, координационные числа, размер рассеивающих областей и на основании этих данных установить пространственную структуру объекта. Однако этот расчет, и особенно интерпретация кривой радиального распределения, требуют большого опыта работы с аморфными веществами.

При изучении структуры высокомолекулярных жидкостей возникают дополнительные трудности, поскольку в этом случае рассеивающими единицами являются протяженные фрагменты цепных молекул. Поэтому только в случае простейших молекул расчет методом радиального распределения позволяет установить средние межмолекулярные расстояния, а также минимальные размеры когерентно рассеивающих областей [6, 7]. Переход к более сложным полимерным молекулам, имеющим громоздкие боковые группы, серьезно осложняет объяснение не только экспериментальных кривых интенсивности, но и кривых радиального распределения [7].

Неоднозначность получаемых разными авторами значений средних межмолекулярных расстояний, неправомочность определения размеров областей упорядочения по формуле, полученной для кристаллических веществ, привели к необходимости проведения данного исследования, целью которого были анализ и обобщение данных, полученных к настоящему времени, а также дополнительные эксперименты и расчеты для выяснения области применимости тех или иных формул.

В качестве основного объекта исследования был выбран линейный ПЭ с $M=100\,000$ и парафин $C_{16}H_{34}$. Часть исследования была проведена на жесткоцепном полимере — поликарбонате. Выбор ПЭ определялся простотой строения и высокой ре-

гулярностью молекулярной цепи, а также максимальной по отношению к другим полимерам изученностью как расплава, так и кристаллической формы.

Известно, что уже в тридцатых годах были проведены исследования по структуре расплавов парафинов и спиртов, которые послужили началом оживленной дискуссии в печати [8, 9]. В частности, в этих работах было показано, что изучение структуры даже таких простых соединений, как парафины, является достаточно сложной задачей, а некоторые вопросы, касающиеся макроструктуры жидких парафинов, остаются и по сей день нерешенными.

Дифракционную часть исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 и электронографе ЭГ-1 по методикам, описанным в работах [6, 7, 10].

Расчет разностных кривых радиального распределения (РКРР) для расплава ПЭ по специально разработанной методике [6] показал, что ближний порядок в расплаве ПЭ описывается гексагональной упаковкой фрагментов цепных молекул, причем наилучшее совпадение схемы гексагональной упаковки и РКРР, а также наилучшее расчетное значение плотности получают лишь при введении поправки на радиус —С—С— остова молекулы (поправка для ПЭ составляет 0,42 Å [7]).

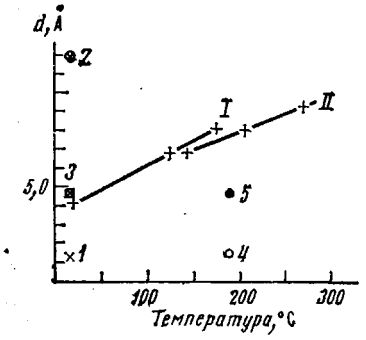

Рис. 1. Температурная зависимость средних межмолекулярных расстояний в расплаве $C_{16}H_{34}$ (I) и полиэтилене с $M=10^5$ (II) (по экспериментальным данным)

1—3 — данные [3], рассчитанные по уравнению (1) при $k=1{,}00$; 1,23; 1,075 соответственно; 4, 5 — данные [11], рассчитанные по уравнению (1) при $k=1{,}00$ и 1,075

Возвращаясь к данным Уоррена [1], полезно вспомнить, что при расчете межатомных расстояний в расплаве парафина автор исходил из среднего межмолекулярного расстояния 5 Å. В работе не приводятся подробности расчета, и потому не ясно, как были расположены молекулы друг относительно друга в базисной плоскости. Известно лишь, что их центры тяжести образовывали гексагональную упаковку. Трудно установить, было ли расположение молекул близким к кристаллическому или же они были расположены азимутально произвольно, во всяком случае автор обнаружил сдвиг максимума рассеивающего вещества на 0,4 Å. К сожалению, автор не акцентировал внимание на смещении максимума и не дал физической интерпретации обнаруженного факта, хотя, как впоследствии выяснилось [7], это явление имеет достаточно общий характер. В настоящее время исследователи, занимающиеся изучением структуры аморфных полимеров, часто упускают из виду это обстоятельство, и этим, по-видимому, можно объяснить, что в последних работах [11] допускаются неточности при интерпретации межмолекулярных максимумов.

Как было сказано выше, в предельном случае, когда молекула может быть представлена в виде цилиндра, сдвиг максимума рассеивающего вещества имеет вполне определенный физический смысл и равен 0,42 Å для ПЭ. Имея среднее межмолекулярное расстояние, а также точное положение экспериментального максимума на кривой дифракции для какого-то конкретного случая (расчет был произведен для ПЭ при 145°), когда положение экспериментального максимума на кривой интенсивности равно 1,3 Å, а среднее межмолекулярное расстояние на разностных кривых радиального распределения равно 5,18 Å, можно получить уравнение $1{,}075\ \lambda=2d\sin\theta$. Используя данное уравнение, по известному положению экспериментального максимума на кривой дифракции, мы нашли средние межмолекулярные расстояния в расплавах $C_{16}H_{34}$ и ПЭ. Полученные значения были нанесены на график, где представлена точка, полученная Стюартом и рассчитанная по различным уравнениям (рис. 1). Как можно видеть при расчете, по нашему уравнению, между ними обнаруживается хорошее согласие. Приведенная здесь же точка, полученная в работе Глейтера и Петермана [11] для расплава складчатого монокристалла ПЭ,

явно выпадает из общей зависимости. Труднее обстоит дело с идентификацией разностных кривых радиального распределения в случае молекул, имеющих более сложное строение. Это было показано на примере гуттаперчи, НК и нерегулярного каучука (полибутадиена) [10, 12].

Все вышеизложенное означает, что никакого общего уравнения для расчетов средних межмолекулярных расстояний вывести нельзя.

В связи с этим было бы разумно в дальнейшем в публикациях приводить наряду с межплоскостными расстояниями, полученными при расчете по той или иной формуле, положение максимума в обратном пространстве

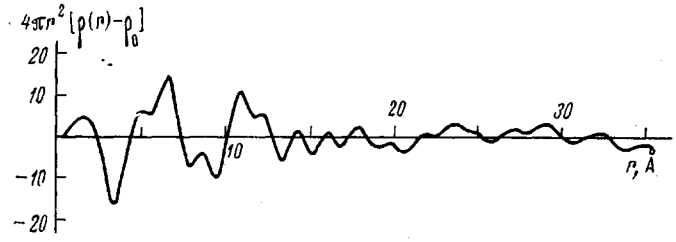

Рис. 2. Функция распределения $4\pi r^2[\rho(r)-\rho_0]$ для ПК при 18°

(Å^{-1}). В некоторых случаях, как например при исследовании новых веществ или при изучении структурных превращений, происходящих в аморфных веществах, желательно давать полную дифрактометрическую кривую, и особенно часть ее, относящуюся к межмолекулярному рассеянию. Аналогичное положение имеет место в случае расчетов эффективных размеров областей ближнего порядка в аморфных полимерах. В общем случае дифракционный максимум является суперпозиционным и расчеты, которые приводятся различными авторами по формуле Шеррера [4], дают заведомо заниженные значения.

Таким образом, нами было установлено, что расчет структурных параметров из кривой дифракции аморфных полимеров — вопрос сложный: нельзя составить общих уравнений, посредством которых, не прибегая к методу радиального распределения, можно получить средние межмолекулярные расстояния и размеры когерентных областей.

Хорошей иллюстрацией вышеизложенного может быть расчет структурных параметров, произведенный нами для аморфного поликарбоната (ПК), при 18°. На примере ПК можно показать, как информация из РКРР соотносится с прямыми (не прибегая к обращению Фурье) расчетами по экспериментальной кривой интенсивности. Расчет РКРР был произведен по методу [6]. Обращение Фурье на кривой экспериментальной интенсивности ПК представлено на рис. 2. Известно, что ПК кристаллизуется в орторомбической ячейке с параметрами a=11,9 Å, b=10,1 Å, c=21,5 Å [6]. Первый максимум РКРР с вершиной при 1,7 Å имеет большую полуширину, т. е., по-видимому, максимум одновременно отвечает связям С—О, С=О и С—С. Следующий широкий максимум, расположенный в области 4,4—7,35 Å, может быть отнесен к двум кратчайшим межмолекулярным расстояниям в упаковке ПК [6] (в дальнейшем каждый из элементарных максимумов, из которых состоит сложный межмолекулярный максимум, будем называть субмаксимумом). Субмаксимум при 5 Å отвечает наименьшему межмолекулярному расстоянию между молекулами ПК в плоскости зигзага. Можно видеть, что субмаксимум при 5 Å существенно ниже субмаксимума при 6,5 Å, отвечающего межмолекулярному расстоянию в перпендикулярном направлении. Различие в интенсивности субмаксимумов свидетельствует о ярко выраженной периодичности в направлении, перпендикулярном к плоскости зигзага молекулы. Это можно понять, если иметь в виду, что в плоскости зигзага значения межмолекулярных рас-

стояний из чисто геометрических соображений непостоянны. Следующий сложный максимум в области 10,1—12,75 Å является как бы вторым порядком первого межмолекулярного максимума. Однако соотношение между субмаксимумами изменилось. По-видимому, в данном случае необходимо рассматривать суперпозицию уже трех субмаксимумов, отвечающих различным межмолекулярным расстояниям, т. е. к двум вышеназванным прибавился внутримолекулярный максимум, отвечающий периодичности 10,75 Å (по оси молекулы).

Таким образом, мы обнаружили в исследуемом полимере два порядка межмолекулярного максимума. Хорошее соответствие полученных межмолекулярных расстояний со значениями кристаллографических параметров ПК свидетельствует о близости упаковок в аморфном и кристаллическом состояниях полимера. Поскольку структура молекул ПК достаточно сложна, по-видимому, не имеет смысла обсуждать некоторые сдвиги межмолекулярных субмаксимумов, хотя и они весьма закономерны.

Рассмотрим далее, какую информацию можно получить из экспериментальной кривой интенсивности, не прибегая к трудоемким расчетам кривых радиального распределения, и как эта информация соответствует данным, полученным из РКРР.

Слабый рефлекс при 0,56 $Å^{-1}$ на кривой экспериментальной интенсивности, по уравнению Вульфа — Брегга, отвечает периодичности в 10,75 Å, что хорошо согласуется с периодом идентичности молекулы ПК. Этот расчет показывает, что в данном случае является оправданным прямое использование брегговского уравнения без введения каких-либо поправочных коэффициентов. Необходимо отметить, однако, что это возможно лишь в связи с тем, что жесткую молекулу ПК можно рассматривать как одномерную дифракционную решетку. Благоприятным обстоятельством при этом оказалось то, что этот рефлекс в обратном пространстве не совпал с основным межмолекулярным рефлексом при 1,2 $Å^{-1}$.

Наиболее интенсивный диффузионный рефлекс обнаруживается при 1,2 $Å^{-1}$, что при расчете по уравнению Вульфа — Брегга соответствует периоду в 5,23 Å. Можно говорить, что это значение с определенной степенью точности отвечает межмолекулярному расстоянию в плоскости зигзага молекулы. Расчет по Эренфесту — Кеезому дает соответственно 6,44 Å. Обратно, положение вершины усредненного первого межмолекулярного максимума на РКРР приходится на 6 Å, что отличается от значений, полученных по двум уравнениям. Это сравнение показывает, насколько более информативна кривая радиального распределения. В связи со всем вышеизложенным возникает вопрос: где в экспериментальной кривой рассеяния заключена информация о структуре объекта? До сих пор анализировались лишь два параметра на экспериментальной кривой интенсивности (положение и полуширина максимумов), за исключением случаев расчета кривых радиального распределения. Для получения полного представления о структуре объекта, по-видимому, необходимо более строго анализировать форму экспериментального максимума, ибо интересующая нас информация на межмолекулярном уровне в первую очередь заключена в нем. Кроме этого, систематическое изучение того, как изменение распределения рассеивающего вещества отражается на кривой интенсивности, позволит, не прибегая к построению большого числа кривых радиального распределения, установить структурные изменения, происходящие в исследуемом веществе. Имея подобные зависимости, достаточно рассчитать кривые радиального распределения для некоторых ключевых точек, чтобы составить представление о направлении структурных изменений в объекте.

Для проверки этого предположения нами был построен ряд гипотетических кривых, в которых систематически изменяли какой-либо параметр межмолекулярного максимума на кривой интенсивности и рассматривали влияние этого изменения на разностных кривых радиального распределе-

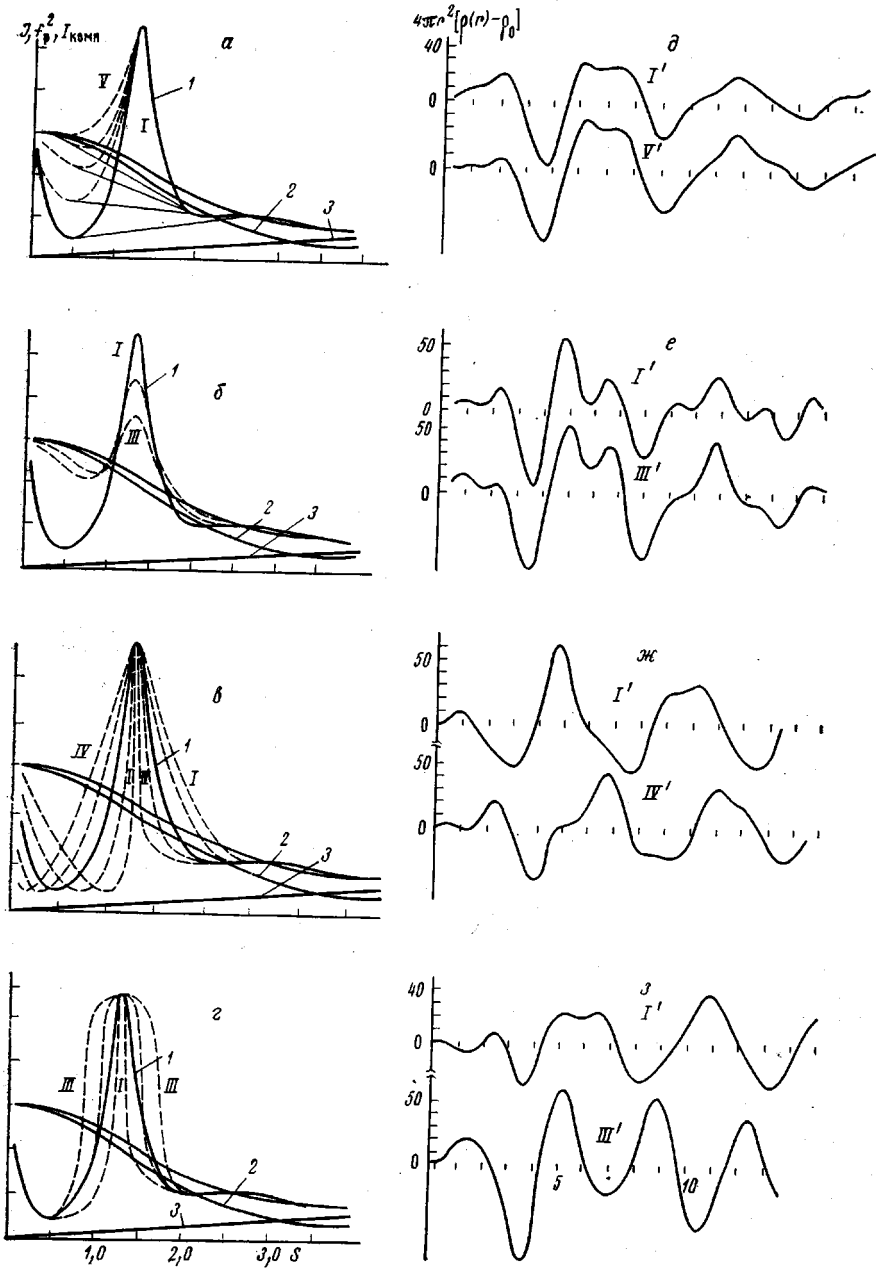

Рис. 3. Гипотетические кривые (I–V), кривые интенсивности (*1*), f_p^2 (*2*) и некогерентного рассеяния (*3*), и РКРР (I′–V′)

а — с изменяющимся передним фронтом, *б* — высотой, *в* — степенью асимметрии; *г* — для случая суперпозиции межмолекулярных максимумов; *д* — *з* — соответствующие РКРР

ния. Влияние положения максимума и полуширины было изучено ранее и показано, что увеличение полуширины максимума приводит к систематическому уменьшению количества межмолекулярных максимумов, т. е. сказывается на размерах упорядоченных областей [12]. Смещение экспериментального максимума в обратном пространстве проявляется на РКРР как изменение среднего межмолекулярного расстояния. При этом увеличение этого расстояния ведет к сдвигу экспериментального максимума в сторону меньших θ, что нашло отражение в S-образной зависимости в координатах Δr—Δs.

Надо сразу отметить, что редко удается изменить какой-либо параметр экспериментальной кривой, не затрагивая других. Поэтому, в частности, при изменении полуширины первого максимума мы невольно изменяем его передний фронт и в какой-то степени симметричность (замечание по поводу симметричности в еще большей мере относится к серии расчетов с изменяющимся положением максимума). Однако при всех вариациях мы старались соблюдать основное требование нормировки — закон сохранения рассеянной энергии.

При изучении влияния температуры на структуру расплавов было обнаружено, что с ее повышением изменяется передний фронт экспериментального максимума. Был построен ряд гипотетических кривых (рис. 3, *а*), на которых систематически изменялся передний фронт максимума. Расчет разностных кривых радиального распределения для гипотетических кривых (рис. 3, *д*) показал, что существенных изменений в структуре при этом не обнаруживается. Далее было изучено, как при постоянной полуширине на разностных кривых сказывается высота максимума (рис. 3, *б*). Как и следовало ожидать, изменение высоты ведет к изменению контрастности координационных слоев (рис. 3, *е*): увеличение высоты приводит к возрастанию размера когерентных областей. Хотелось бы отметить следующее обстоятельство: изменение высоты максимума при постоянной полуширине меняет количество координационных слоев ближнего порядка. Это лишний раз подтверждает, что расчет глубины ближнего порядка, который производится на основании полуширины максимума по соотношению Шеррера, не имеет достаточных оснований.

Очень часто дифракционный максимум на экспериментальной кривой имеет явно несимметричную форму. Это, в частности, обнаруживается на экспериментальной кривой для ПК. В связи с этим представляло интерес изучить влияние симметрии максимума экспериментальной кривой на РКРР. На рис. 3, *в*, *ж* приведены гипотетические кривые и отвечающие им РКРР. Как можно видеть, при неизменном положении вершины интерференционного максимума только варьирование степени асимметрии приводит к тому, что межмолекулярный максимум на РКРР меняет свою форму и положение. Это касается не только первого межмолекулярного максимума, но и второго.

И, наконец, последний вариант, условно названный нами случаем «суперпозиции максимумов». Кривые в обратном пространстве и соответствующие им РКРР представлены на рис. 3, *г*, *з*. Уширенный максимум на экспериментальной кривой интенсивности в общем случае представляет собой сумму двух либо нескольких гауссиан. Первый межмолекулярный максимум на разностной кривой для уширенного экспериментального максимума (случай III) представляет собой двойной максимум с вершинами при 5,3 и 9,0 А, что соответствует двум межмолекулярным расстояниям в веществе. С подобной ситуацией мы уже встретились в случае поликарбоната, в котором отчетливо выявляются два межмолекулярных расстояния.

Как можно было видеть, некоторые из рассматриваемых гипотетических кривых выглядят откровенно утрированными. Однако именно в этих случаях наиболее наглядны изменения в структуре, отвечающие этим кривым. Иногда мы были вынуждены нарушать условия нормировки, ра-

венство положительных и отрицательных площадей, что в первую очередь сказалось на дальних максимумах разностных кривых радиального распределения. Но поскольку мы анализируем изменения лишь в первой и второй координационных сферах, это несущественно сказалось на наших заключениях. И последнее замечание: два вышеописанных случая — влияние переднего фронта и асимметрии — в общем являются частными случаями суперпозиции двух либо нескольких различных по высоте и полуширине максимумов.

Таким образом, проведенное с помощью гипотетических кривых исследование подтвердило сделанное ранее заключение, что ни один параметр в отдельности не дает полного представления о структуре вещества. Нужно быть особенно аккуратным при оценке средних межмолекулярных расстояний и размеров областей упорядочения в случае экспериментальных максимумов сложной формы, поскольку, как мы убедились, простое изменение симметричности максимума (при неизменном положении вершины) может быть отражением изменения среднего межмолекулярного расстояния, а в случае суперпозии максимумов расчет межмолекулярного расстояния из среднего положения максимума вообще лишен всякого смысла. Еще более сложно положение с расчетами размеров областей упорядочения. Как было показано, полуширина — это фактор, который зависит от многих параметров. Однако в случае высокосимметричных упаковок (как гексагональная) можно ожидать, что полуширина в первую очередь будет все же определяться размерами упорядоченных областей.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. E. Warren*, Phys. Rev., *44*, 969, 1933.
2. *А. Гинье*, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 384.
3. *G. W. Stewart*, Phys. Rev., *31*, 174, 1928; *32*, 151, 1928.
4. *F. J. Baltá-Calleja, J. Conzâlez Ramos, J. M. Barrales-Rienda*, J. Polymer Sci., Symposium, *42*, 376, 1973.
5. *Л. И. Татаринова*, Диссертация, 1953; *А. Ф. Скрышевский*, Структурный анализ жидкостей, «Высшая школа», 1971.
6. *Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин*, Докл. АН СССР, *170*, 1368, 1966; *Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова*, Высокомолек. соед., *А9*, 449, 1967.
7. *Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А11*, 329, 1969.
8. *G. W. Stewart*, Trans. Faraday Soc., *29*, 982, 1933; *G. W. Stewart*, Phys. Rev., *35*, 726, 1930.
9. *A. Müller*, Trans. Faraday Soc., *29*, 990, 1933.
10. *Э. Б. Бохян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А13*, 1805, 1971.
11. *J. Petermann, H. Gleiter*, Philos. Mag., *28*, 271, 1973.
12. *G. S. Markova, Yu. K. Ovchinnikov, E. B. Bokhyan*, J. Polymer Sci., Symposium, *42*, 671, 1973; *Э. Б. Бохян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев*, Высокомолек. соед., *А16*, 376, 1974.