

УДК 541.64:539.26

**РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ
МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

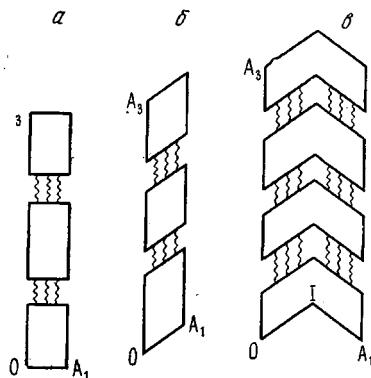
Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель

На основе общих выражений, описывающих распределение интенсивности $I(S)$ малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от идеального «надмолекулярного» паракристалла (ИНП), выведены выражения $I(S)$ для паракристаллических трехмерных фибрилл типа «шеврона» и фибрилл с «косоугольными» кристаллитами. Показано, как в общем случае осуществляется переход от общих формул для $I(S)$ к различным выражениям $I(S)$ для конкретных моделей надмолекулярной организации (НМО) анизотропных полимерных систем из аморфно-кристаллических полимеров. В случае односоставных ориентированных систем можно считать направление ориентации совпадающим с одним из ребер ИНП и направлением X_3 в обратном пространстве; для этого случая выведено соотношение между $I_3(X_3)$, входящим в общее выражение $I(S)$ и одномерным распределением интенсивности $I_{\text{одн}}(X_3)$, выражение для которого было получено разными авторами для различных одномерных моделей фибрилл.

В работе [1] Бонартом рассмотрено влияние формы кристаллических и аморфных участков на трехмерное распределение интенсивности $I(S)$ малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от одномерно периодических систем. Однако рассмотрение ограничивалось только случаем паракристаллической слоевой решетки, и конечные выражения для $I(S)$ были получены в таком общем виде, что при переходе

к рассмотрению различных конкретных моделей надмолекулярной организации (НМО) полимеров требовалось проведение дополнительных расчетов или проведение расчетов заново; последнее было сделано для модели фибрилл с косоугольными параллелипипедальными кристаллитами в работе [2]. В нашей предыдущей работе [3] получены общие выражения для $I(S)$ от «идеального надмолекулярного паракристалла» (ИНП), частными случаями которого являются паракристаллическая слоевая решетка Бонарта [1], большинство других моделей НМО ориентированных полимеров [2, 4, 5], а также идеальная паракристаллическая решетка [6].

В данной статье мы рассмотрим, как осуществляется переход от общих выражений $I(S)$ для «надмолекулярного паракристалла» к выражениям $I(S)$ для различных конкретных моделей НМО ориентированных полимерных систем. Для таких систем в ряде работ [6–11] выполнены расчеты одномерного распределения интенсивности вдоль направления ориентации $I_{\text{одн}}$. Сначала мы покажем, как воспользоваться ре-



Схематическое изображение различных моделей организаций ориентированных полимеров:

а — фибрилла с кристаллитами прямоугольного сечения, б — фибрилла с «косоугольными» кристаллитами [2], в — фибрилла типа «шеврона» [5]

тизованных полимерных систем. Для таких систем в ряде работ [6–11] выполнены расчеты одномерного распределения интенсивности вдоль направления ориентации $I_{\text{одн}}$. Сначала мы покажем, как воспользоваться ре-

зультатами этих расчетов при получении формул для $I(S)$. Затем из общих формул получим выражения $I(S)$ для модели фибрилл с косоугольными кристаллитами, рассмотренной ранее в работе [2], и для модели фибрилл типа «шеврона», рассмотренной в [5].

Связь $I(S)$ и $I_{\text{одн}}(X_3)$. Как уже отмечалось в [3], если одно из ребер OA_i надмолекулярного паракристалла лежит вдоль оси x_i лабораторной декартовой системы координат, а из двух оставшихся ребер OA_i , хотя бы одно лежит в координатной плоскости $x_i x_3$, то интенсивность рассеяния $I(S)$, отнесенная к квадрату массы паракристалла M , равна

$$I(S)/M^2 = I_1 I_2 I_3, \quad (1)$$

где I_i ($i=1, 2, 3$) — интенсивность рассеяния от функции φ_i , описывающей нормированное распределение линейной плотности, заданной вдоль ребра OA_i . Кроме того, отмечалось, что если одно из ребер паракристалла OA_i лежит вдоль оси x_i лабораторной декартовой системы координат, то в любом случае соответствующая функция I_i зависит только от координаты X_i обратного пространства.

Приняв эти два положения во внимание, рассмотрим одноосно и достаточно сильно ориентированные полимерные системы. Большинство моделей НМО таких систем (рисунок) удовлетворяют условиям, определяющим «надмолекулярный паракристалл» [3]. Направление ориентации мы можем принять параллельным одному из ребер (для конкретности — OA_3) паракристалла, и это же направление выбрать в качестве направления x_3 лабораторной декартовой системы координат. Тогда функция φ_3 будет обладать той самой большой периодичностью, которая обусловливает появление рефлексов на малоугловых рентгенограммах, а для вычисления $I_3(X_3)$ могут быть использованы формулы, полученные при расчете $I_{\text{одн}}(X_3)$. Так как при расчете $I_3(X_3)$ используется распределение приведенной плотности, то

$$I_3(X_3) = \frac{I_{\text{одн}}(X_3)}{M_{\text{одн}}^2}, \quad (2)$$

где $M_{\text{одн}}$ — масса принятой при расчете одномерной модели фибриллы.

Основываясь на работах [6, 7], мы рассмотрели модель одномерно периодической фибриллы, в которой каждый кристаллит включал в себя переходные зоны длиной δ . Плотность кристаллитов вне переходной зоны принимали равной единице, плотность аморфных участков — нулю. Распределение плотности в переходной зоне описывали функцией произвольного вида $\rho_n(x_3)$, при этом принималось также, что распределения плотности в переходных зонах, примыкающих к разным концам одного кристаллита, симметричны относительно центра тяжести этого кристаллита. Нормированные к единице распределения длин кристаллитов и аморфных участков описывали функциями произвольного вида соответственно $H_1(x_3)$ $H_2(x_3)$. Интенсивность рассеяния от такой модели фибриллы в расчете на один кристаллит ($I_{\text{одн}} = I_{\text{одн}}/N$, где N — число кристаллитов в фибрилле) равна

$$I_{\text{одн}}(X_3) = I_6(X_3) + I_{\kappa}(X_3), \quad (3)$$

причем $I_6(X_3)$ — интенсивность рассеяния от бесконечно длинной фибриллы

$$I_6 = |\Psi|^2 \frac{|1 - f \exp(\beta_3)|^2 (1 - |h|^2) + |1 - h \exp(-\beta_3)|^2 (1 - |f|^2)}{|1 - fh|^2}, \quad (4)$$

где $\Psi = f[\rho_n] + \frac{i}{2\pi X_3} \exp(i2\pi X_3 \delta)$, $\beta_3 = i(-2\varphi + \pi)$, φ — аргумент комплексной функции $\Psi = |\Psi| \exp(i\varphi)$; $f = f[H_1]$, $h = f[H_2]$. (Символ f означает трансформацию Фурье.)

I_k учитывает конечность числа кристаллитов

$$I_k = \frac{2}{N} |\Psi|^2 \operatorname{Re} \left\{ h \exp(-\beta_3) \left[\frac{1-f \exp(\beta_3)}{1-fh} \right]^2 [1-(fh)^N] \right\} \quad (5)$$

По условию построения модели длина кристаллита включает в себя длины двух переходных зон; следовательно, функция $H_1(x_3)$ равна нулю при $x_3 \leq 2\delta$. Если переходная зона отсутствует, то формулы (4) и (5) становятся идентичными формулам Германса [7] и Хоземанна [6].

Масса предложенной одномерной модели равна

$$M_{\text{одн}} = N \left[\rho (\bar{a} - 2\delta) + 2 \int_0^\delta \rho_n(x_3) dx_3 \right], \quad (6)$$

где $\rho = 1$ — плотность кристаллита вне переходных зон, \bar{a} — средняя длина кристаллита. Если при этом плотность в переходной зоне изменяется прямолинейно, то $M_{\text{одн}} = N(\bar{a} - \delta)$. Тогда, если выполняются условия, необходимые при выводе (1) (см. выше), интенсивность рассеяния равна

$$I(S) = \frac{M^2}{N^2 (\bar{a} - \delta)^2} I_1 I_2 I_{\text{одн}}, \quad (7)$$

где M — масса ИНП (в данном случае масса всей фибриллы). Поскольку при расчетах $I_{\text{одн}}$ принимается, что плотность аморфных участков равна нулю, то выражение (7) можно переписать в виде

$$I(S) = \frac{\bar{M}_k^2}{(\bar{a} - \delta)^2} I_1 I_2 I_{\text{одн}}, \quad (8)$$

где \bar{M}_k — средняя масса кристаллита; по той же причине формулы (7) и (8) не справедливы для распределения интенсивности вдоль нулевой слоевой линии.

Вывод выражений $I(S)$ для различных моделей НМО. Запишем ту последовательность операций, которую необходимо провести для вывода выражения $I(X_1 X_2 X_3)$, характеризующего трехмерное распределение интенсивности рассеяния рентгеновых лучей от различных моделей НМО, представляющих собой частные случаи «идеального надмолекулярного паракристалла». Пусть задан такой паракристалл. Тогда: 1) записываем параметрические уравнения его ребер; 2) по заданным функциям $u_i(x_i)$, произведение которых описывает распределение плотности в паракристалле, определяем функции r_i , M_k и φ_i соответственно по формулам (5, 5а, 5б), (7, 7б) и (9, 9б), указанным в работе [3]; 3) определяем $I(S)$ по (11, 11а, 11б) [3]. Перейдем к конкретным примерам.

Модель фибриллы с косоугольными кристаллитами [2]. Рассмотрим фибриллу с периодическим чередованием кристаллитов и аморфных участков вдоль оси x_3 . Первый кристаллит в фибрилле представляет собой параллелепипед (рис. 1, б), у которого ребро OA_1 лежит в плоскости $x_1 x_3$ и наклонено к оси x_1 на угол α ($\operatorname{tg} \alpha = t$). Для данной модели выполняются условия, при которых справедлива формула (1). Уравнения ребер OA_i в параметрическом виде, в самом общем случае, записываются так:

$$OA_i : x_j = \alpha_{ji}(x_i), \quad (9)$$

где $i, j = 1, 2, 3$ и $\alpha_{jj}(x_j) = x_j$. Для модели фибриллы с косоугольными кристаллитами выражение (9) запишется в виде

$$OA_1 \begin{cases} x_1 = x_1 \\ x_2 = 0 \\ x_3 = tx_1 \end{cases} \quad OA_2 \begin{cases} x_1 = 0 \\ x_2 = x_2 \\ x_3 = 0 \end{cases} \quad OA_3 \begin{cases} x_1 = 0 \\ x_2 = 0 \\ x_3 = x_3 \end{cases} \quad (10)$$

Для рассматриваемой модели плотность постоянна при следовании вдоль линий, параллельных ребрам OA_1 , или OA_2 ; тогда функции u_1 и u_2 — константы во всей области их существования, а нормированные плотности r_i , определяемые в [3] как

$$r_i = u_i(x_i) \sqrt{\int_0^{a_i} u_i(x_i) dx_i}, \quad (11)$$

равны

$$r_1 = 1/a_1, \quad r_2 = 1/a_2, \quad (12)$$

где a_i — декартова координата проекции вершины A_i , на ось x_i . В работе [3] были введены функции φ_i , которые имеют тот же смысл, что и функции r_i , но заданы только вдоль соответствующего ребра OA_i :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= r_1 \delta[x_2 - \alpha_{21}(x_1)] \cdot \delta[x_3 - \alpha_{31}(x_1)] \\ \varphi_2 &= r_2 \delta[x_1 - \alpha_{12}(x_2)] \cdot \delta[x_3 - \alpha_{32}(x_2)], \end{aligned} \quad (13)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция. Для данной модели φ_i имеют вид

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{a_1} \delta(x_2) \delta(x_3 - tx_1) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{a_2} \delta(x_1) \delta(x_3) \end{aligned} \quad (14)$$

По определению нормированные интенсивности I_i равны:

$$I_i = |f[\varphi_i]|^2, \quad i=1, 2 \quad (15)$$

Для рассматриваемой модели имеем

$$I_1 = \left| \int_0^{a_1} \frac{1}{a_1} \exp[2\pi i(x_1 X_1 + t x_1 X_3)] dx_1 \right|^2,$$

и после вычисления интеграла

$$I_1 = \frac{\sin^2[\pi a_1(X_1 + tX_3)]}{[\pi a_1(X_1 + tX_3)]^2} \quad (16)$$

Аналогично, для I_2 имеем

$$I_2 = \frac{\sin^2(\pi a_2 X_2)}{(\pi a_2 X_2)^2} \quad (17)$$

Подставляя (16) и (17) в выражение (8), имеем

$$I(S) = \frac{\sin^2[\pi a_1(X_1 + tX_3)] \sin^2(\pi a_2 X_2)}{[\pi a_1(X_1 + tX_3)]^2 (\pi a_2 X_2)^2} \frac{\bar{M}_k^2}{(\bar{a} - \delta)^2} I_{\text{одн}} \quad (18)$$

Подставив в выражение (18) вместо $I_{\text{одн}}$ любые из формул, выведенных в предыдущей работе [12] для разных распределений по длинам кристаллических и аморфных участков, мы получим окончательные выражения, описывающие $I(X_1, X_2, X_3)$. Для распределений, принятых Цванкиным в работе [2], мы получили несколько иное выражение для $I_{\text{одн}}$; причины этого обсуждались в предыдущей работе [12]. Соответственно будут несколько отличаться и общие формулы, однако принципиально характер распределения $I(X_1, X_2, X_3)$ не изменится (мы имеем в виду тождественность характера распределения интенсивности по X_1 и X_2 и неизменность положения максимума интенсивности на нормали к «скошенной» грани кристаллита в случае плоскостной текстуры фибрill). Различия будут

сказываться только в распределении интенсивности вдоль X_3 , причем они будут тем меньше, чем меньше дисперсия кристаллитов по длинам.

Модель типа «шеврона» [5]. Эта модель (рисунок, в) отличается от предыдущей модели только формой ребра OA_1 , поэтому необходимо заново рассчитать только I_1 . Функция u_1 по-прежнему постоянна; ребро OTA_1 лежит в плоскости x_1x_3 , но состоит из двух отрезков прямых, зеркально симметричных относительно вертикали, проходящей через точку T :

$$OA_1 \left\{ \begin{array}{l} x_1 = x_1 \\ x_2 = 0 \\ x_3 = \begin{cases} tx_1 & \text{при } 0 \leq x \leq \frac{a_1}{2} \\ -tx_1 + ta & \text{при } \frac{a_1}{2} \leq x \leq a_1, \end{cases} \end{array} \right. \quad (19)$$

где a_1 — абсцисса точки A_1 .

Проводя вычисления, аналогичные тем, которые мы проделали при получении формулы (16), т. е. подставляя выражение (19) в (13), а затем полученный результат в формулу (15), находим

$$I_1 = \frac{\sin^2 \left[\pi \frac{a_1}{2} (X_1 + tX_3) \right]}{[\pi a_1 (X_1 + tX_3)]^2} + \frac{\sin^2 \left[\pi \frac{a_1}{2} (X_1 - tX_3) \right]}{[\pi a_1 (X_1 - tX_3)]^2} + \\ + 2 \frac{\sin \left[\pi \frac{a_1}{2} (X_1 + tX_3) \right]}{\pi a_1 (X_1 + tX_3)} \frac{\sin \left[\pi \frac{a_1}{2} (X_1 - tX_3) \right]}{\pi a_1 (X_1 - tX_3)} \cos(\pi X_1 a_1) \quad (20)$$

Для нахождения $I(S)$ от модели «шеврона» надо формулы (20) и (17) подставить в (8), т. е. перемножить между собой I_1 , I_2 и $I_{\text{одн}}$.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано, как из общих формул для $I(S)$, выведенных нами в предыдущей работе [3] для идеального надмолекулярного паракристалла (ИНП), получить формулы для $I(S)$ в случае различных конкретных моделей НМО ориентированных полимеров, удовлетворяющих определению ИНП. При этом расчеты значительно упрощаются. Следует также отметить, что в последнее время появляются сообщения [12] о том, что в случае рентгенографического исследования систем из регулярных блок-сополимеров наблюдаются малоугловые рентгенограммы типа лаузграмм или текстур-рентгенограмм, с большим количеством рефлексов. Такой характер малоугловых рентгенограмм трактуется как существование в системах надмолекулярных паракристаллов (или суперкристаллов) с трехмерной периодичностью [12]. Общие формулы, полученные нами в [3], позволяют легко переходить к описанию $I(S)$ и в этом случае, если суперкристаллы моделировать идеальным надмолекулярным паракристаллом. Специфика будет заключаться лишь в том, что функции φ_1 и φ_2 , описывающие распределение плотности в суперкристалле вдоль направлений x_1 и x_2 лабораторной декартовой системы координат, будут (так же, как и φ_3) иметь квазипериодический характер, и соответственно функции I_1 и I_2 будут выглядеть аналогично $I_{\text{одн}}$, а произведение $I_1 I_2 I_3$ даст дискретные рефлексы не только в меридиональном, но и в других направлениях обратного пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 97, 1964.
2. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2659, 1969.
3. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель, Докл. АН ТаджССР, 1975, № 2, 120.
4. T. Seto, T. Hara, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 9, 207, 1966; ibid., 10, 209, 1967.
5. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Б. А. Ашеров, Высокомолек. соед., A16, 558, 1974.
6. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam, 1962.
7. J. J. Hermans, Recueil trav. chim., 63, 211, 1944.
8. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
9. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 14, 1966.
10. Д. Я. Цванкин, Кристаллография, 12, 555, 1967; 14, 437, 1969.
11. D. J. Blundell, Acta Crystallogr., 26, 472, 1970.
12. M. J. Folkes, A. Keller, F. P. Scalisi, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 1, 1973.