

УДК 541.64:539(3+26)

ВЛИЯНИЕ СОСЕДНИХ ФИБРИЛЛ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ
КРИСТАЛЛОВ НА МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Герасимов В. И., Занегин В. Д., Цванкин Д. Я.

Рассмотрено влияние соседних фибрill и характера сдвиговых деформаций кристаллитов на малоугловое рентгеновское рассеяние. Построены теоретические диаграммы распределения интенсивности, соответствующие различным параметрам структурных моделей. Показано, что влияние соседних фибрill на форму малоуглового рефлекса зависит от размеров и перекоса кристаллитов. Если кристаллиты имеют форму куба или вытянуты вдоль направления периодичности, то коррелированно расположенные соседние фибрillы изменяют форму рефлекса, максимум которого приближается к меридиану рентгенограммы. Для перекошенных кристаллитов в форме пластин соседние фибрillы практически не влияют на картину малоуглового рассеяния.

Распределение интенсивности рассеяния практически не меняется и при переходе от однородного сдвига кристаллитов в фибрillах к сдвигу путем скольжения отдельных недеформированных блоков внутри кристаллита. При этом для сохранения картины рассеяния необходимо лишь, чтобы центры тяжести отдельных блоков лежали вдоль линии, параллельной скосенной грани сплошного кристаллита и чтобы при скольжении блоков не нарушалась целостность кристаллита.

Ранее в [1] были проведены расчеты, показывающие, каким образом размеры и форма кристаллитов в линейной рассеивающей модели влияют на характер малоуглового рентгеновского рассеяния. В настоящей работе мы пытались ответить в основном на два вопроса: как меняется вид малоуглового рентгеновского рассеяния а) при учете дифракции на соседних фибрillах и б) в зависимости от характера сдвиговых деформаций кристаллитов.

Расчеты интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного под углами, проводили по формуле [2]

$$I = I_1 |\bar{F}|^2, \quad (1)$$

где I_1 — интерференционная функция; $|\bar{F}|^2$ — квадрат модуля усредненного по длинам кристаллитов формфактора.

Как показано в [2, 3], интерференционная функция может быть представлена следующим образом:

$$I_1 = \frac{1 - |f(l)h(l)|^2}{|1 - f(l)h(l)|^2}, \quad (2)$$

где f и h — Фурье-трансформации функций распределения соответственно длин кристаллитов $\Phi(z)$ и аморфных промежутков $H(z)$.

К сожалению, в настоящее время нет прямых экспериментальных данных о характере функций распределения Φ и H в блочных кристаллических полимерах. Однако, принимая во внимание, что толщина ламелей — кристаллитов определяется температурой кристаллизации или отжига, в качестве функции распределения длин (толщин) этих элементов структуры может быть использована какая-либо симметричная относительно среднего значения функция с небольшой дисперсией. Такими функциями могут

быть, скажем, Гауссово или равновероятное распределение. В данной работе используется именно последняя функция, которая определяется следующим образом [2]. Пусть длины кристаллитов распределены равновероятно в интервале $2\Delta a$ вокруг среднего значения a , тогда

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\Delta a}, \quad \text{при } a - \Delta a \leq z \leq a + \Delta a \quad (3)$$

Поскольку на размеры аморфных областей не накладываются определенные физические условия, будем считать, что их длину можно задать с

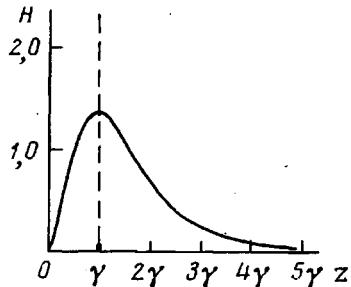


Рис. 1

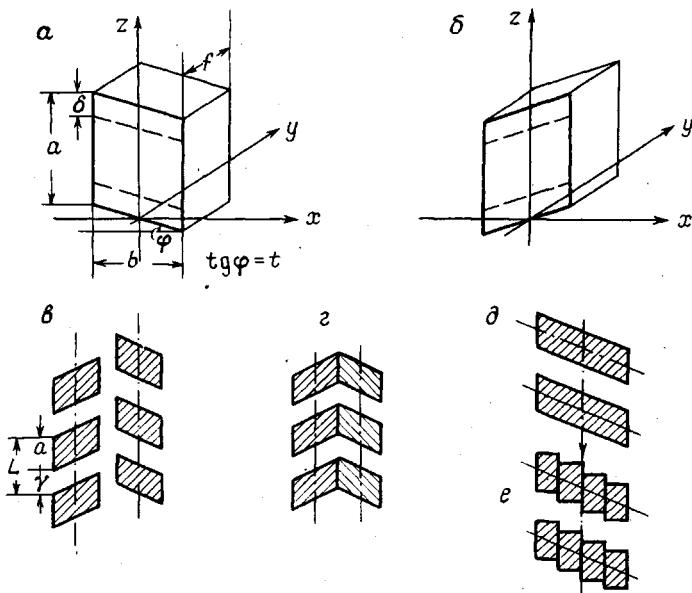


Рис. 2

помощью распределения Пуассона, описывающего системы с независимым расположением элементов с некоторой средней плотностью.

Ранее [2] для описания длин аморфных областей использовалась экспоненциальная функция. Однако более строгое рассмотрение приводит к следующему выражению для распределения длин аморфных прослоек:

$$H(z) = 4 \frac{1}{\gamma} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^2 \exp \left(-\frac{2z}{\gamma} \right), \quad (4)$$

где γ — средняя величина аморфной прослойки.

Введенное распределение (4) получается следующим образом. Как известно [4], в случае независимого расположения частиц вдоль прямой со средней плотностью γ вероятность найти на отрезке длиной z m частиц

равна

$$p_m = \frac{1}{m!} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^m \exp \left(-\frac{z}{\gamma} \right)$$

Вероятность нахождения ближайшего соседа на расстоянии z , т. е. вероятность того, что две соседние точки будут находиться на концах отрезка z , определяется как произведение вероятностей независимых событий:

а) на отрезке z имеются две точки

$$p_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^2 \exp \left(-\frac{z}{\gamma} \right)$$

б) внутри отрезка z не находится ни одной точки

$$p_0 = \exp \left(-\frac{z}{\gamma} \right)$$

$$\text{Тогда } H'(z) = p_2 p_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^2 \exp \left(-\frac{2z}{\gamma} \right)$$

Функция $H'(z)$, нормированная на единицу, для всех значений z принимает вид (4). График функции (4) показан на рис. 1.

Для выбранных функций распределения соответствующие Фурье-трансформации, необходимые для расчета интенсивности, выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} f(l) &= F[\Phi(z)] = \frac{1}{2\Delta a} \frac{iL}{2\pi l} \exp \left(i \frac{2\pi l}{L} a \right) \times \\ &\quad \times \left[\exp \left(-i \frac{2\pi l \Delta a}{L} \right) - \exp \left(i \frac{2\pi l \Delta a}{L} \right) \right] \quad (5) \\ h(l) &= F[H(z)] = 8 \left\{ \left[8 - 6 \left(\frac{2\pi l \gamma}{L} \right)^3 - 12 \frac{2\pi l \gamma}{L} \right] \right\} \end{aligned}$$

В этих формулах приняты следующие обозначения: Δa — дисперсия размеров кристаллитов; a — средний размер кристаллитов; γ — средняя величина аморфного промежутка; $L = a + \gamma$ — величина большого периода; l — текущая координата в обратном пространстве ($l = \frac{L \sin 2\theta}{\lambda}$).

С учетом (5) интерференционная функция (2) принимает вид

$$I_1 = \frac{1 - |fh|^2}{|1 - fh|^2} = \frac{1 - (fh)(f^*h^*)}{(1 - fh)(1 - f^*h^*)} = \frac{1 - (A^2 + B^2)(C^2 + D^2)}{1 - 2(AC - BD) + (A^2 + B^2)(C^2 + D^2)}, \quad (6)$$

где

$$A = \frac{1}{\Delta a} \frac{L}{2\pi l} \cos \left(\frac{2\pi l}{L} a \right) \sin \left(\frac{2\pi l}{L} \Delta a \right);$$

$$B = \frac{1}{\Delta a} \frac{L}{2\pi l} \sin \left(\frac{2\pi l}{L} a \right) \sin \left(\frac{2\pi l}{L} \Delta a \right);$$

$$C = 16 \left[4 - 3 \left(\frac{2\pi l \gamma}{L} \right)^2 \right];$$

$$D = 8 \left[\left(\frac{2\pi l \gamma}{L} \right)^3 - 12 \frac{2\pi l \gamma}{L} \right]$$

Величина $|F|^2$ для скосенного трехмерного кристаллита (рис. 2, а), отнесенная к единице его массы, в соответствии с [1, 2] определяется сле-

дующим образом:

$$|\bar{F}|_{y\pi}^2 = \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)} \right]^2 \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{f}{a} K 2\pi k}{\frac{1}{2} \frac{f}{a} K 2\pi k} \right]^2 \times \\ \times \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{\delta}{a} K 2\pi l}{\frac{1}{2} \frac{\delta}{a} K 2\pi l} \right]^2 \left[\frac{a}{K} \frac{1}{2\pi l} \frac{1}{a-\delta} \right]^2 \times \\ \times \left[1 - 2 \frac{\sin \frac{\Delta a}{a} K 2\pi l}{\frac{\Delta a}{a} K 2\pi l} \cos \frac{a-\delta}{a} K 2\pi l + \left(\frac{\sin \frac{\Delta a}{a} K 2\pi l}{\frac{\Delta a}{a} K 2\pi l} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где a , b и f — размеры кристаллита; K — степень кристалличности $K = \frac{a}{a+\gamma} = \frac{a}{L}$; Δa — дисперсия размеров кристаллитов; δ — область, в которой плотность кристаллитов плавно уменьшается до плотности аморфного полимера; h , k , l — координаты в обратном пространстве.

Обозначим все сомножители в (7), кроме первого, который отражает перекос кристаллитов, через Π , тогда

$$|\bar{F}|_{y\pi}^2 = \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)} \right]^2 \Pi \quad (8)$$

Очевидно, что если кристаллиты будут перекошены в противоположную сторону (рис. 2, б), то для $|\bar{F}|^2$ можно записать

$$|\bar{F}_1|_{y\pi}^2 = \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h+lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h+lt)} \right]^2 \Pi \quad (9)$$

Таким образом, мы имеем все необходимые выражения (6), (8) и (9) для расчета интенсивности I .

а) Рассмотрим теперь систему из двух фибрилл, состоящих из кристаллитов, перекошенных в противоположные стороны. Если соседние кристаллиты разных фибрилл дифракционно независимы друг от друга (отсутствует порядок в расположении кристаллитов в попечном по отношению к фибриллам направлении) (рис. 2, б), то в этом случае для нахождения суммарной интенсивности необходимо складывать интенсивности, рассеянные от двух отдельных фибрилл. Формфактор для такой системы примет следующий вид:

$$|\bar{F}_{z_2}|_{y\pi}^2 = \left\{ \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h-lt)} \right]^2 + \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h+lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K 2\pi (h+lt)} \right]^2 \right\} \Pi, \quad (10)$$

а интенсивность I определится из (6) и (10).

В том случае, когда положения соседних кристаллитов в двух фибрillах коррелированы друг с другом, можно считать, что два соседних кристаллита рассеивают как единое целое (рис. 2, г). Формфактор для такой системы записывается следующим образом:

$$|\bar{F}_{\Sigma_2}|_{\text{уд}}^2 = \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)} \right]^2 + \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h+lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h+lt)} \right]^2 + \\ + 2 \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)} \frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h+lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h+lt)} \cos \frac{b}{a} K2\pi l \right\} \Pi \quad (11)$$

Формула, аналогичная (11), была также получена в [5]. Интенсивности I в этом случае определяются выражениями (6) и (11).

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для рассмотренных моделей рассчитывалась на ЭВМ для различных параметров структуры. Результаты расчетов представлены в виде диаграмм, построенных по методике, описанной в [1] (рис. 3), на которых проведены уровни одинаковой интенсивности. Сечения проводились на высоте 0,9; 0,7; 0,5 и 0,3 от максимального значения интенсивности для данной модели. При расчетах принимались следующие значения параметров моделей: $b/a=0,5$; 1; 2; $K=0,6$; $\Delta a/a=0,2$; $\delta/a=0,2$; $t=1$ ($\varphi=45^\circ$).

Диаграммы (рис. 3) показывают, что если кристаллиты характеризуются параметром $bt/a \leq 0,5$ и им соответствуют малоугловые рефлексы фибрillярного типа [1], существование корреляции в расположении соседних фибрill меняет характер рассеяния таким образом, что его раз-

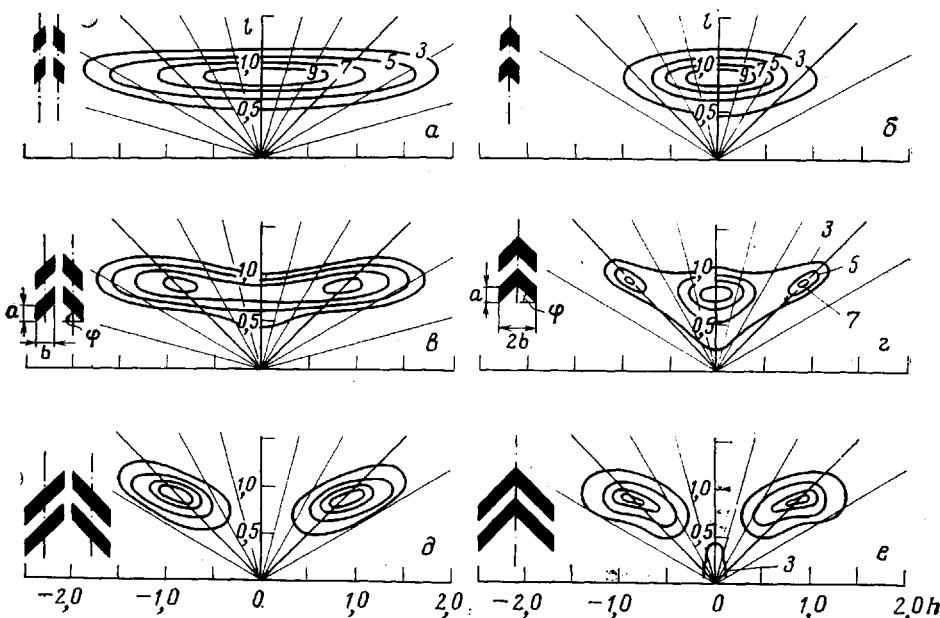


Рис. 3. Влияние соседних фибрill на распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния:

a, e, d — дифракционно независимые фибрillы; **б, г, е** — положение фибрill скоррелировано друг относительно друга. (Здесь и на рис. 4 слева приведены структурные схемы)

мытие вдоль слоевой линии уменьшается (рис. 3, а, б), а центр максимума остается на меридиане рентгенограммы. В этом случае вид малоуглового рассеяния характеризует всю область, в пределах которой происходит когерентное рассеяние и которая состоит из двух объединенных кристаллитов.

Если же размеры кристаллитов $bt/a \geq 2$ и угол $\varphi \geq 30^\circ$ (рис. 3, д, е), характер рассеяния практически не меняется при переходе от дифракционно независимых фибрillам, рассеивающим когерентно.

Максимум рефлекса при этом остается на нормали к скошенной грани. Практически не меняется и форма рефлекса, который относится к слоевому или ламелярному типу [1].

Для промежуточных значений $bt/a \approx 1$ (рис. 3, в, г) малоугловое рассеяние представляет собой как бы сумму рассеяний, рассмотренных выше. Интересно отметить, что появляется, как бы трехточечная диаграмма распределения интенсивности, содержащая «наклонные» максимумы, расположенные на нормалах к граням кристаллитов, и центральный меридиональный максимум, характерный для нескошенных кристаллитов.

б) Перейдем теперь к рассмотрению второго вопроса: влияния характера сдвиговых деформаций на вид малоуглового рассеяния. Скошенные кристаллиты, изображенные на рис. 2, а, д, предполагают однородный сдвиг структуры во всем кристаллите. Однако можно представить себе ситуацию, когда сдвиговая деформация реализуется смещением отдельных блоков, причем внутри каждого блока сдвиг отсутствует (рис. 2, е). Если оставить теми же самыми, что и в разделе а), функции распределения длин кристаллитов и аморфных промежутков и считать, что при деформации кристаллит разбивается на n одинаковых блоков прямоугольной формы, причем центры тяжести этих блоков располагаются вдоль линии, параллельной скошенной грани однородно деформируемого кристаллита, тогда для формфактора ступенчатого кристаллита можно получить следующее выражение:

$$|\bar{F}_{ct}|_{yd}^2 = \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi(h-lt)} \right]^2 \left[\frac{\sin \frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi h \frac{1}{n}}{\frac{1}{2} \frac{b}{a} K2\pi h} \right]^2 \Pi \quad (12)$$

В выражении (12) все буквенные обозначения имеют тот же самый смысл, что и в (7).

Заметим, что при $n \rightarrow \infty$ выражение (12) переходит в (7), т. е. при достаточно мелком разбиении кристаллита на блоки рассеяния от перекошенного и ступенчатого кристаллита в точности совпадают друг с другом.

Интенсивность рассеянных рентгеновых лучей I в случае ступенчатого сдвига кристаллитов рассчитывается по (6) и (12).

Используя процедуру, описанную выше, в данной работе также были построены диаграммы распределения интенсивности для различных параметров моделей, которые приведены на рис. 4. Параметры в этом случае имели следующие значения: $b/a=2,4$; $K=0,6$; $\Delta a/a=0,2$; $\delta/a=0,2$; $t=0,577$ ($\varphi=30^\circ$); 1,735 ($\varphi=60^\circ$); $n=2-8$.

Анализ диаграмм, приведенных на рис. 4, показывает, что характер рассеяния сохраняется при крупном разбиении кристаллитов на блоки ($n \approx 3-6$).

Заметные изменения в рассеянии наступают тогда, когда соседние блоки перестают перекрывать друг друга (рис. 4, я, о).

В этом случае система теряет характер одномерной периодичности, а в реальных полимерах при таких сдвиговых деформациях трудно ожидать корреляцию между соседними блоками, входящими в состав одного кристаллита.

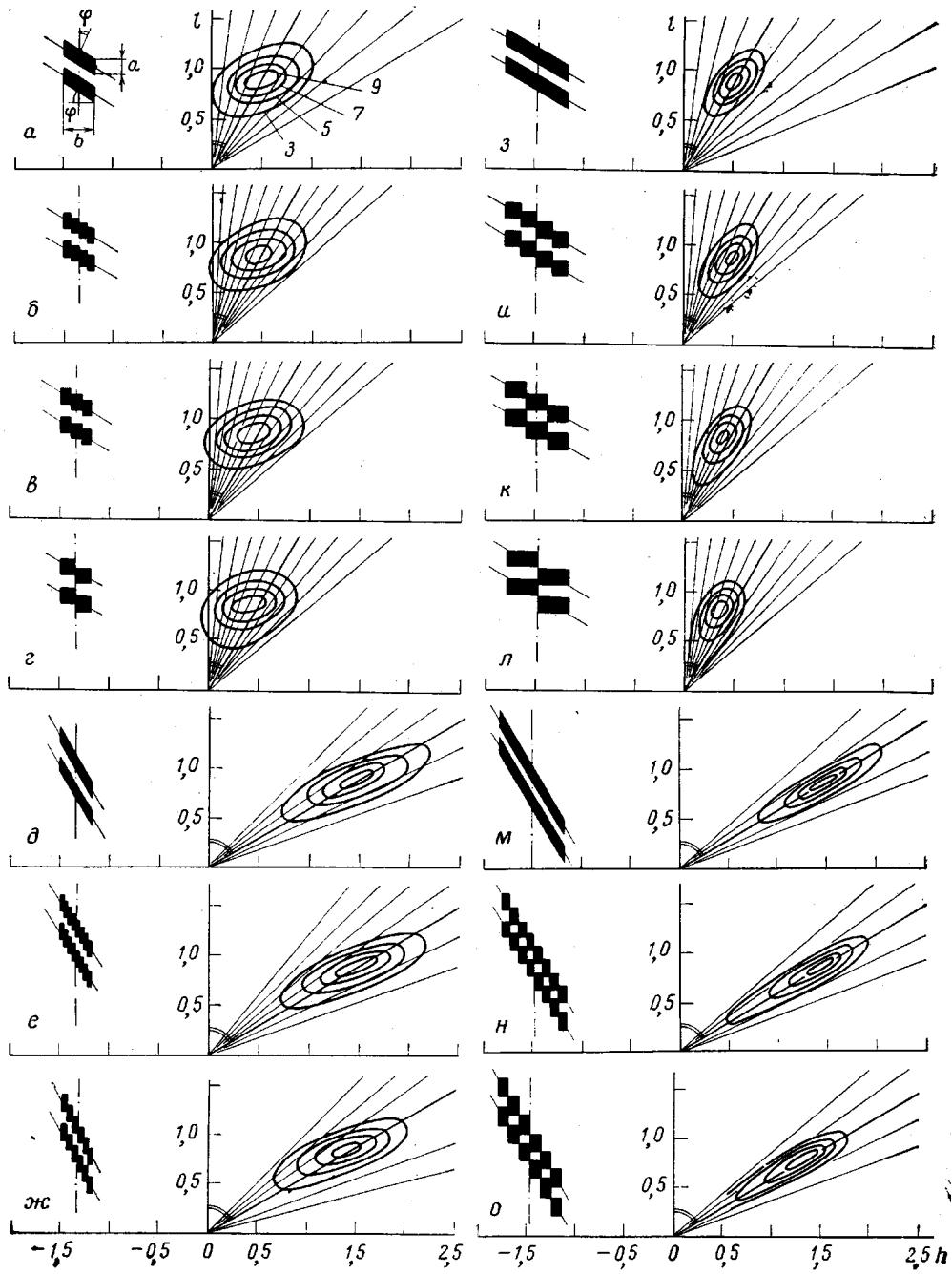


Рис. 4. Зависимость распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от характера сдвиговых деформаций кристаллитов:
 $b/a=2$ ($a-\varepsilon$, $\delta-\text{ж}$), 4 ($\varepsilon-\alpha$, $\kappa-\sigma$); $\Phi=30^\circ$ ($\varepsilon-\varepsilon$, $\vartheta-\lambda$), 60° ($\delta-\text{ж}$, $\kappa-\sigma$); $t=0,577$ ($a-\varepsilon$, $\varepsilon-\lambda$),
 $1,735$ ($\delta-\text{ж}$, $\kappa-\sigma$)

Систему ступенчатых кристаллитов можно рассматривать как систему дифракционно связанных фибрill, состоящих из прямоугольных кристаллитов размером b/an , сдвинутых друг относительно друга на одну и ту же величину в том же направлении. Здесь, как и в случае, рассмотренном в а), малоугловое рассеяние при малых составляющих элементах ха-

рактеризует общую область когерентного рассеяния, не выявляя мелких деталей, размеры которых $b/a < 0,5$.

Тот факт, что картины малоуглового рассеяния от сплошного сконченного кристаллита и от такого же кристаллита, разбитого на блоки, имеют практически одинаковый вид, показывает, что детали рельефа поверхности кристаллита не влияют на картину малоуглового рассеяния. Поверхность кристаллита может быть гладкой или ступенчатой, ребристой. Для сохранения характера малоуглового рассеяния необходимо лишь, чтобы центры тяжести отдельных блоков лежали вдоль линии, параллельной сконченной грани сплошного кристаллита и чтобы при скольжении блоков не нарушалась целостность кристаллита.

Рассеяние рентгеновых лучей в больших углах, определяющееся когерентностью на молекулярном уровне, будет связано с размерами блоков, на которые делится кристаллит. Поэтому при сдвиговых деформациях возможно несовпадение размеров областей когерентного рассеяния, определяемых по дифракции в больших и малых углах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2659, 1969.
2. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
3. Д. Я. Цванкин, Кристаллография, 4, 555, 1967.
4. Е. С. Вентцель, Теория вероятностей, Физматгиз, 1962, стр. 104.
5. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1316, 1976.

INFLUENCE OF NEIGHBORING FIBRILLAS AND SHEAR DEFORMATIONS OF CRYSTALS ON THE SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING

Gerasimov V. I., Zanegin V. D., Tsvankin D. Ya.

Summary

The influence of neighboring fibrillas and the nature of shear deformations of crystallites on the small-angle x-ray scattering has been studied. The theoretical intensity distribution diagrams have been plotted. It is shown that the influence of neighboring fibrillas on the shape of the small-angle reflexion depends on the dimensions and skewness of crystallites. If crystallites are in the shape of a cube, or elongated along the direction of periodicity, the neighboring fibrillas with mutually correlated positions alter the form of the reflexion, its maximum approaching the meridian of the x-ray pattern. For skewed crystallites in the shape of plates the neighboring fibrillas virtually do not affect the small-angle scattering pattern.