

УДК 541.64:539.26

**ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МАЛОУГЛОВЫХ
РЕНТГЕНОГРАММ ОТ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М.

Распределение интенсивности рассеяния на малоугловой рентгенограмме идеального полимерного надмолекулярного паракристалла может быть представлено в виде трех сомножителей, каждый из которых зависит от формы соответствующего ребра паракристалла. Эти сомножители выражаются графически (так же, как и малоугловые рентгенограммы в целом) для простых моделей надмолекулярной структуры. Рассматриваются модели фибрилл: с кристаллитами в виде прямоугольных параллелепипедов, с кристаллитами в виде косоугольных параллелепипедов, типа «шеврона». Обсуждаются характерные черты малоугловых рентгенограмм для всех трех моделей, что позволяет идентифицировать ту или иную структуру в реальных системах.

В работах [1, 2] показано, что большинство моделей надмолекулярной структуры ориентированных аморфно-кристаллических полимеров удовлетворяет условиям, необходимым для их отнесения к идеальным надмолекулярным паракристаллам, для которых распределение интенсивности на малоугловой рентгенограмме можно представить в виде произведения трех сомножителей. Каждый из указанных сомножителей определяется формой соответствующего ребра паракристалла, его положением относительно остальных ребер и направлением первичного пучка излучения. Для большинства известных моделей надмолекулярной структуры вид отдельных сомножителей и малоугловых рентгенограмм в целом оказывается достаточно простым для их графического построения.

Цель данной работы — продемонстрировать возможность графического построения малоугловых рентгенограмм для различных моделей надмолекулярной структуры ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, установить специфические черты рентгенограмм для рассмотренных моделей и указать методику оценки геометрических параметров моделей.

Будут рассмотрены три модели (рис. 1): 1) модель фибриллы с кристаллитами в виде прямоугольных параллелепипедов; 2) модель фибриллы с кристаллитами в виде косоугольных параллелепипедов [3]; 3) модель фибриллы типа «шеврона» [4].

Введем декартовы системы координат в пространстве объекта (x_1, x_2, x_3), в обратном пространстве (X_1, X_2, X_3) и в рентгенограмме (x_1^p — экватор, x_3^p — меридиан). Все оси с одинаковыми нижними индексами совпадают по направлению.

Для всех трех моделей одинаковые ребра OA_3 , направим вдоль оси x_3 , а одинаковые ребра OA_2 — вдоль оси x_2 , перпендикулярной плоскости (рис. 1). Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от рассматриваемых моделей может быть представлено [1, 2] в виде

$$I(S) = M^2 I_1(S) I_2(X_2) I_3(X_3), \quad (1)$$

где $S(X_1, X_2, X_3)$ — вектор обратного пространства; M — масса фибриллы; I_i — нормированная интенсивность рассеяния от ребра OA_i , $i=1, 2, 3$.

Для всех трех моделей сомножители $I_2(X_2)$ и $I_3(X_3)$ являются одинаковыми. Модели различаются только видом ребер OA_i , и соответственно интенсивности — видом сомножителей $I_i(S)$. Рассмотрим сначала общие сомножители. При этом первичный пучок всегда будем направлять вдоль оси x_2 .

Множитель $I_2(X_2)$. Ребро OA_2 — отрезок прямой линии, ориентированный параллельно первичному пучку. Соответственно для распределения

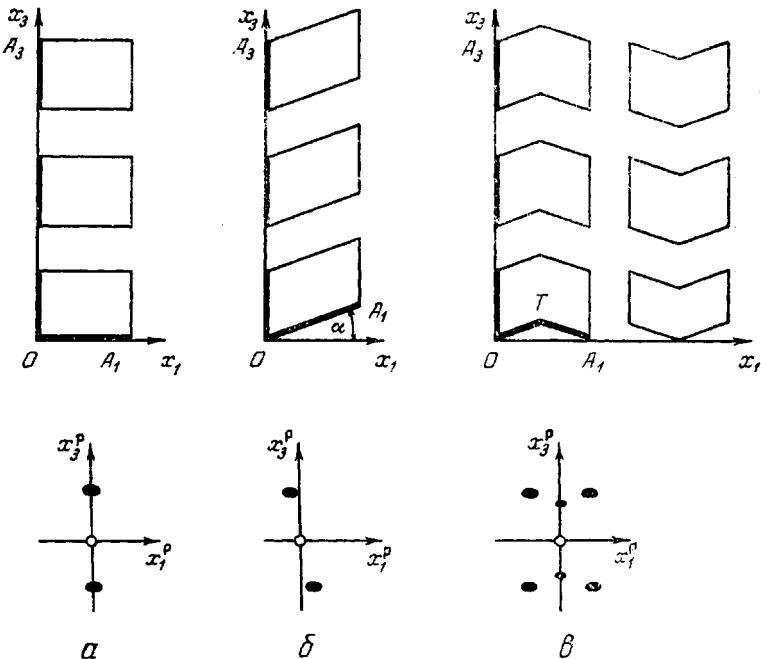


Рис. 1. Сечения плоскостью x_1x_3 различных моделей надмолекулярной организации ориентированных аморфно-кристаллических полимеров (верхний ряд) и схемы малоугловых рентгенограмм от соответствующих моделей фибрилл (нижний ряд): a — с прямыми угольными, b — с косоугольными кристаллитами, c — типа «шеврона»

$I_2(X_2)$ линии изоинтенсивности представляют собой концентрические окружности, центр которых совпадает с центром рентгенограммы (рис. 2, a); интенсивность уменьшается от центра к периферии по закону [2]

$$I_2(X_2) = [\sin(\pi X_2 a_2)/\pi X_2 a_2]^2, \quad (2)$$

$$X_2 = -(2 \sin^2 \theta)/\lambda, \quad (3)$$

где 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны; a_2 — длина ребра OA_2 . Чем больше a_2 , тем резче спадает $I_2(X_2)$ с ростом 2θ и тем сильнее отклоняется экспериментально определяемое распределение интенсивности вдоль меридаана малоугловой рентгенограммы от распределения $I_3(X_3)$, характеризующего большие периоды.

Проведем оценку значений a_2 , при которых множителем $I_2(X_2)$ практически можно пренебречь. Максимальное значение $I_2(X_2)$ равно единице. Примем, что влиянием $I_2(X_2)$ можно пренебречь, если величина $I_2(X_2)$ больше 0,9 во всем интервале интересующих нас значений X_2 . Согласно (2), это выполняется, если

$$|\pi X_2 a_2| \leq 0,5 \quad (4)$$

Далее учтем, что на меридиане ($x_1^p=0$)

$$X_2 = -(x_3^p/L)^2/2\lambda, \quad (5)$$

где L – расстояние между образцом и пленкой. Здесь и далее рассматриваем влияние I_2 на рефлексы, находящиеся только на первой слоевой линии малоугловой рентгенограммы. Учитывая приближенность оценки, для записи координаты x_3^p максимума интенсивности малоуглового рефлекса можно воспользоваться законом Вульфа-Брэгга

$$(x_3^p)_{\max} = \lambda L/d, \quad (6)$$

где d – большой период. Примем, что для рефлексов на первой слоевой линии область существования вдоль меридиана рентгенограммы определяется координатой $2(x_3^p)_{\max}$. Тогда, подставляя значение $2(x_3^p)_{\max}$ в качестве

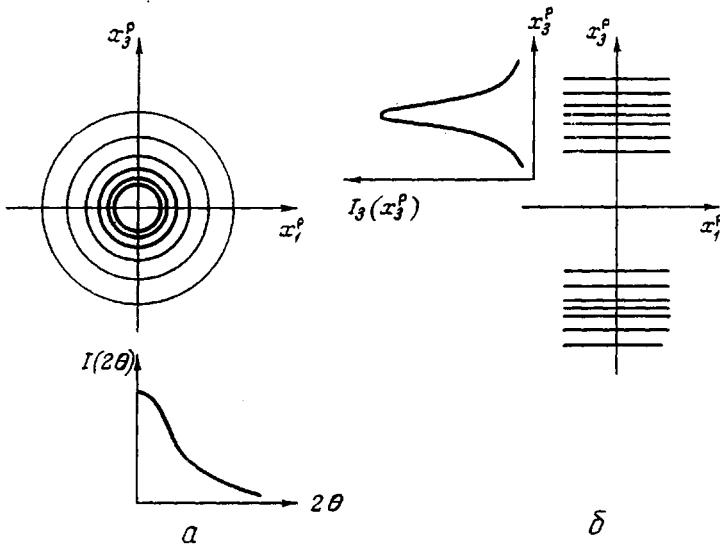


Рис. 2. Схематическое изображение распределений интенсивности $I_2(X_2)$ от ребра OA_2 (а) и $I_3(X_3)$ от OA_3 (б)

координаты x_3^p в формулу (5), а затем значение X_2 – в формулу (4), получим окончательно условие незначительности влияния $I_2(X_2)$ на область существования рефлекса на малоугловой рентгенограмме

$$a_2 \leq d^2/4\pi\lambda \quad (7)$$

Например, при $d=50$ Å и $\lambda=1,54$ Å, a_2 должна быть <130 Å; при $d=500$ Å, a_2 должна быть $<1,3 \cdot 10^4$ Å. Те же оценки справедливы для цилиндрических фибрill, диаметр которых приблизительно равен a_2 .

Если условие (7) не выполняется, необходимо учитывать влияние $I_2(X_2)$. При этом, если функция $I_2(X_2)$ определена каким-либо образом, имеем

$$a_2 = 2,78\lambda(L/\Delta R)^2/\pi, \quad (8)$$

где ΔR – полуширина функции $I_2(X_2)$, т. е. линейное расстояние от центра рентгенограммы до окружности, на которой величина $I_2(X_2)$ равна половине максимального значения.

Множитель $I_3(X_3)$. Ребро OA_3 – одномерная паракристаллическая решетка, состоящая из отрезков прямых линий (рис. 1). Вид распределения $I_3(X_3)$ для таких решеток обсуждался в [5–12]; здесь отметим лишь, что в соответствии с [5]

$$X_3 = (\sin 2\theta)(\sin \mu)/\lambda = x_3^p/\lambda \sqrt{(x_1^p)^2 + (x_3^p)^2 + L_2}, \quad (9)$$

где μ — угол между осью x_1^P и проекцией рассеянного луча на плоскость рентгенограммы (рис. 3); x_1^P , x_3^P — координаты точки K пересечения рассеянного луча с рентгенограммой.

Функция $I_s(X_s)$ зависит только от координаты X_s , обратного пространства [1, 2]; следовательно, она будет иметь постоянное значение при $X_s=\text{const}$. В то же время из уравнения (9) следует, что линии $X_s=\text{const}$ являются линиями (гиперболами) сетки Бернала [5]. Однако, учитывая малость углов рассеяния ($\sin \theta \approx \theta$; $L \gg x_3^P$; $L \gg x_1^P$), получим

$$X_s = x_3^P / \lambda L \quad (10)$$

и тогда линии изоинтенсивности можно представить в виде параллельных линий, образующих слоевой пояс, перпендикулярный ребру OA_3 (рис. 2, б).

Перейдем к рассмотрению вида сомножителей $I_1(S)$ и рентгенограмм.

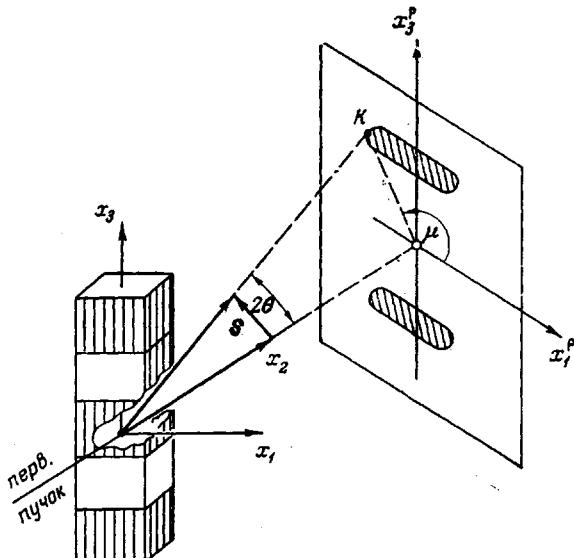


Рис. 3. Схема связи координат рентгенограммы и обратного пространства

Модель фибриллы с прямоугольными кристаллитами. Ребро OA_1 является отрезком прямой линии. Распределение $I_1(S)$ описывается формулой

$$I_1(X_1) = [\sin(\pi X_1 a_1) / \pi X_1 a_1]^2, \quad (11)$$

где a_1 — длина ребра OA_1 и, согласно [5],

$$X_1 = (\sin 2\theta) (\cos \mu) / \lambda = x_1^P / \lambda \sqrt{(x_1^P)^2 + (x_3^P)^2 + L^2} \quad (12)$$

Обычно экспериментально определяют полуширину распределения интенсивности в рефлексе вдоль слоевой линии. В соответствии с формулой (11) полуширина $I_1(X_1)$ (т. е. значение аргумента, при котором величина $I_1(X_1)$ равна половине максимального значения) определяется равенством $\pi X_1 a_1 = 1,39$. Поскольку для малых углов рассеяния $L \gg x_3^P$ и $L \gg x_1^P$, то из уравнения (12) получим, что $X_1 = x_1^P / \lambda L$. Тогда имеем

$$a_1 = 1,39 \lambda L / \pi |\Delta x_1^P|, \quad (13)$$

где Δx_1^P — разность координат рентгенограммы по оси x_1^P , при которых интенсивность $I_1(X_1)$ в рефлексе достигает максимального и половины максимального значений. Геометрическим местом точек, где $I_1(X_1)$ достигает максимальной величины, является меридиан рентгенограммы, поэтому для данной модели Δx_1^P — координата по оси x_1^P , при которой $I_1(X_1) = 0,5$.

Отметим, что для фибрилл цилиндрической формы распределение интенсивности вдоль слоевой или любой другой параллельной ей линии определяется формулой [5, 6]

$$I_{1,2}(R) = [2J_1(\pi DR)/\pi DR]^2, \quad (11a)$$

где R – цилиндрическая координата обратного пространства, $J_1(\pi DR)$ – функция Бесселя первого порядка; D – диаметр фибриллы, который с достаточной точностью * равен

$$D \approx 1,6\lambda L/\pi |\Delta x_1^P| \quad (13a)$$

Здесь Δx_1^P – координата рентгенограммы по оси x_1^P , при которой значение $I_{1,2}(R)$ (измеряемое вдоль слоевой линии) достигает половины максимального.

Из уравнения (11) следует, что значение $I_1(X_1)$ постоянно, если $X_1 = \text{const}$. Строго говоря, линии изоинтенсивности $I_1(X_1)$ являются линиями

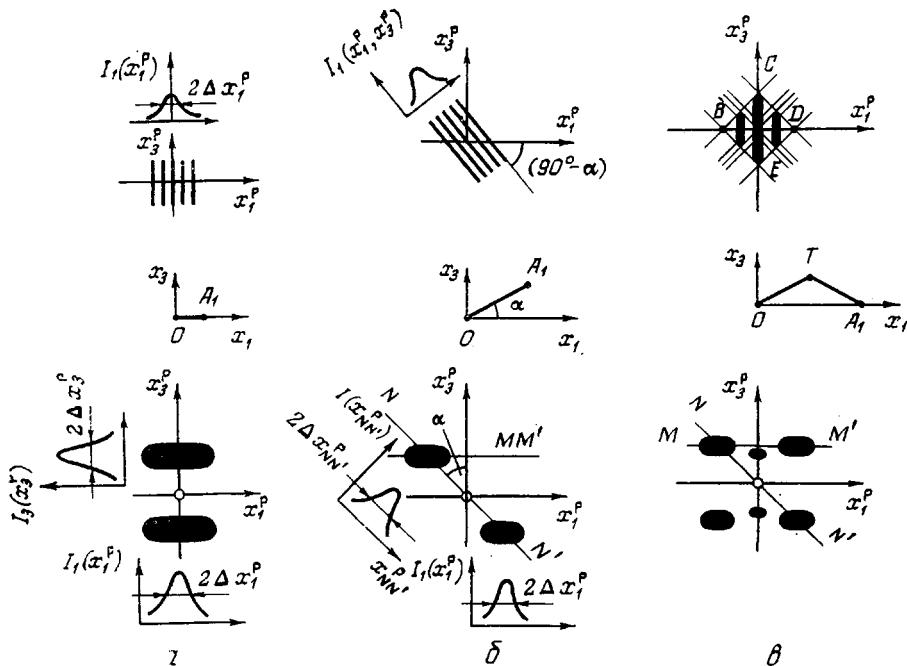


Рис. 4. Распределения интенсивности $I_1(S)$ (верхний ряд), рёбра OA_1 (средний ряд) и картины рассеяния I_1, I_3 (нижний ряд) для моделей фибрилл с прямоугольными (а), с косоугольными кристаллитами (б), типа «шеврона» (в)

(гиперболами) сетки Бернала, однако ввиду малости углов рассеяния постоянному значению X_1 на рентгенограмме соответствует любая линия, параллельная оси x_3^P . Таким образом, распределение $I_1(X_1)$ представляет собой бесконечно длинный слоевой пояс, перпендикулярный ребру OA_1 (рис. 4, а), причем распределение интенсивности в пояссе вдоль любой линии, параллельной экватору, описывается формулой (11). Далее будем рассматривать только область первого максимума функции $I_1(X_1)$ и других аналогичных функций.

Перемножение картин на рис. 2 и 4, а даст малоугловую рентгенограмму для рассматриваемой модели (рис. 1, а).

* Приближенность формулы (13а) связана с тем, что на меридиане при $x_3^P=0$ значение R , строго говоря, не равно 0, хотя и является очень малым: $R \approx (x_3^P/L)^2 / 2\lambda$ (14)

Рассмотрим методику обработки малоугловых рентгенограмм, позволяющую определить параметры модели. Эта методика достаточно тривиальна, однако на ее примере мы сформулируем методические принципы, которые окажутся справедливыми и для более сложных моделей структуры.

Итак, пусть имеется экспериментальная малоугловая рентгенограмма типа изображенной на рис. 1,*a*, и будем считать, что она соответствует модели фибриллы с прямоугольными кристаллитами.

1. Если неизвестно, выполняется ли условие (7) или известно, что оно не выполняется, то вся картина рассеяния должна быть умножена на $1/I_2(X_2)$; тогда получим картину произведения $M^2 I_1(X_1) I_3(X_3)$ (рис. 4,*a*). Обозначим ее $I_1 I_3$. Чтобы знать множитель $1/I_2(X_2)$ необходимо иметь данные о величине a_2 , которую можно определять подбором таким образом, чтобы после умножения $I(S)$ на $1/I_2(X_2)$ распределение интенсивности вдоль всех линий, параллельных экватору, описывалось уравнением (11); можно определять a_2 каким-либо независимым методом, например, по данным большеуглового рассеяния о размерах кристаллитов вдоль OA_2 . Если условие (7) выполняется, то необходимость в умножении $I(S)$ на $1/I_2(X_2)$ отпадает, а экспериментальную малоугловую рентгенограмму можно рассматривать как $I_1 I_3$.

2. На картине $I_1 I_3$ распределение интенсивности вдоль меридиана даст (с точностью до постоянного множителя, зависящего от массы паракристалла) распределение $I_3(X_3)$. По этому распределению определяются параметры одномерной решетки с большими периодами [7–12].

3. На картине $I_1 I_3$ распределение вдоль слоевой линии равно (с точностью до постоянного множителя) распределению $I_1(X_1)$. Зная полуширину $I_1(X_1)$, по формуле (11) можно определить длину ребра OA_1 .

Подчеркнем, что на картине $I_1 I_3$ (рис. 4,*a*) распределения интенсивности вдоль любой линии, перпендикулярной OA_1 , являются одинаковыми с точностью до постоянного множителя; аналогичным образом, одинаковыми являются распределения интенсивности вдоль линий, перпендикулярных OA_3 . Экватор и меридиан являются осями симметрии малоугловой рентгенограммы от этой модели.

Модель фибриллы с косоугольными кристаллитами [3]. Ребро OA_1 , по-прежнему представляет собой отрезок прямой линии. Интенсивность $I_1(X_1, X_3)$ описывается формулой [3]

$$I_1(X_1, X_3) = \sin^2[\pi a_1(X_1 + tX_3)] / [\pi a_1(X_1 + tX_3)]^2 \quad (15)$$

Здесь a_1 — проекция ребра OA_1 на ось x_1 (рис. 1, *b*)

$$a_1 = OA_1 \cos \alpha, \quad (16)$$

где α — угол наклона ребра OA_1 ; $t = \tan \alpha$. На такой же угол наклонен к оси x_3 слоевой пояс, соответствующий $I_1(X_1, X_3)$ (рис. 4,*b*).

После перемножения всех функций $I_i(S)$ получим малоугловую рентгенограмму, схематически изображенную на рис. 1,*b* и представляющую собой так называемую «двуточку», у которой рефлексы смешены с меридиана.

Пусть экспериментально получена рентгенограмма подобного вида и пусть она соответствует модели фибриллы с косоугольными кристаллитами. Рассмотрим методику определения параметров модели.

1. Сначала рентгенограмма должна быть преобразована умножением на $1/I_2(X_2)$, если не выполняется условие (7); как и для предыдущей модели определяется величина a_2 .

2. На получившейся картине $I_1 I_3$ (рис. 4,*b*) (или сразу на профотометрированной рентгенограмме, если условие (7) выполняется) проведем прямую NN' , проходящую через центр картины и максимум интенсивности в рефлексе.

Так как координата X_3 , постоянна вдоль линий, параллельных экватору, то измеряя интенсивность вдоль NN' как функцию только аргумента X_3 , находим распределение $I_3(X_3)$, зная которое можно определить параметры одномерной решетки с большими периодами. Угловая полуширина распределения интенсивности вдоль меридиана меньше, чем вдоль линии NN' , а отношение этих полуширин равно $\cos \alpha$.

3. Проведем параллельно экватору линию MM' , проходящую через максимум интенсивности в рефлексе (рис. 4, б). Зная полуширину распределения интенсивности вдоль MM' , можно по формуле (13) определить величину a_1 и далее по формуле (17) — длину ребра OA_1 . Так же как и в предыдущем случае, одинаковы (с точностью до постоянного множителя) распределения интенсивности вдоль всех линий, перпендикулярных OA_1 и OA_3 . На любой линии, параллельной экватору, в точках, равноотстоящих от линии NN' , интенсивность одинакова; это является характерным для модели фибриллы с косоугольными кристаллитами. Вид малоугловых рентгенограмм для аксиальной текстуры таких фибрилл подробно обсуждался в работе [3].

Модель фибриллы типа «шеврона» [4]. Ребро OA_1 состоит из двух отрезков прямых OT и TA_1 (рис. 1, в), симметричных относительно прямой линии, параллельной оси x_3 и проходящей через точку T . Функция $I_1(X_1, X_3)$ в этом случае состоит из трех слагаемых [2]

$$I_1(X_1, X_3) = \frac{\sin^2[\pi(a_1/2)(X_1+tX_3)]}{[\pi a_1(X_1+tX_3)]^2} + \frac{\sin^2[\pi(a_1/2)(X_1-tX_3)]}{[\pi a_1(X_1-tX_3)]^2} + \\ + 2 \frac{\sin[\pi(a_1/2)(X_1-tX_3)]}{\pi a_1(X_1+tX_3)} \cdot \frac{\sin[\pi(a_1/2)(X_1-tX_3)]}{\pi a_1(X_1-tX_3)} \cos(\pi a_1 X_1) \quad (17)$$

Два первых слагаемых — слоевые пояса, соответствующие отрезкам OT и TA_1 и расположенные симметрично относительно меридиана (рис. 4, в). В центре рентгенограммы существует область $BCDE$, внутри которой оба слагаемых существуют и складываются. Третье слагаемое в формуле (17) учитывает интерференционное взаимодействие между двумя отрезками. Это слагаемое существует только в области $BCDE$, где каждое из первых слагаемых не равно нулю (как и ранее, всеми максимумами функций типа $(\sin^2 x)/x^2$, кроме первого, пренебрегаем). Кроме того, третье слагаемое имеет периодический характер вдоль X_1 , что схематически показано на рис. 4, в.

Вид малоугловой рентгенограммы от модели типа «шеврона» зависит от того, где будет проходить слоевой пояс $I_3(X_3)$, соответствующий большой периодичности. Если он проходит вне области $BCDE$, то рентгенограмма имеет вид «четырехточки», если пересекает эту область — «шеститочки» (рис. 1, в; 4, в), в которой меридиональные рефлексы расположены несколько ближе к экватору, чем боковые рефлексы.

Для образования «четырехточки» необходимо, чтобы

$$a_1 t / 2 \geq d, \quad (18)$$

где $a_1 t / 2$ — проекция ребра OA_1 (или OT , или TA_1) на ось x_3 . При выполнении условия (18) рентгенограммы от модели «шеврона» и модели с двумя зеркально симметричными наборами фибрилл с косоугольными кристаллитами одинаковы.

Параметры модели определяются следующим образом. 1. Распределение интенсивности на профотометрированной рентгенограмме умножаем (если это необходимо) на $1/I_2(X_2)$. 2. Проводим прямую NN' через центр картины $I_1 I_3$ или рентгенограммы и максимум какого-либо бокового рефлекса (рис. 4, в). Фотометрируя интенсивность вдоль NN' (но только вне области $BCDE$) как функцию X_3 , находим $I_3(X_3)$ и далее определяем параметры одномерной решетки с большими периодами.

3. Проводим через максимум того же рефлекса прямую MM' параллельно экватору. По полуширине этого распределения, используя формулу, аналогичную (13), определяем $a_1^{*\phi}$, затем по формуле (16) находим OT . Длина ребра OA_1 равна удвоенной величине OT .

На ЭВМ нами были проведены расчеты распределений интенсивности на малоугловых рентгенограммах от аксиальных текстур фибрилл типа «шеврона» при широкой вариации параметров модели. Для аксиальной текстуры по-прежнему очень вероятным остается образование «шеститочки».

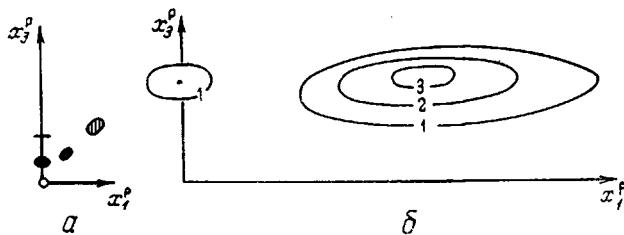


Рис. 5. Схема малоугловой рентгенограммы реального ПЭ-волокна (а) и теоретическое распределение интенсивности на этой рентгенограмме от аксиальной текстуры фибрилл типа «шеврона» (б). Цифра у линии изointенсивности – величина интенсивности в относительных единицах

На рис. 5 представлен первый квадрант одной из рассчитанных рентгенограмм. Отчетливо виден рефлекс на меридиане и рефлекс, смещенный с меридианом. «Шеститочка» может наблюдаться также на оптических дифрактограммах от моделей типа «шеврона» [4].

На рис. 5 представлена схема малоугловой рентгенограммы полизиленового волокна, полученного методом ориентированной кристаллизации [13]*. Несмотря на плохое разрешение на рентгенограмме четко видны как «боковые», так и меридиональные рефлексы, причем в обоих случаях по два порядка.

В случае центросимметричной модели, согласно теореме единственности [6], существует только одно решение обратной дифракционной задачи. Следовательно, если модель надмолекулярной структуры исследованных волокон является центросимметричной, то, во-первых, она должна быть близка к модели типа «шеврона», во-вторых, должно быть поровну «шевронов», направленных острьем в противоположные стороны (рис. 1, в), чтобы имела место статистическая центросимметричность.

Авторы признательны Д. Я. Цванкину и В. И. Герасимову за обсуждение работы и ценные замечания, В. Н. Волосатову и Н. В. Ефановой за помощь при оформлении рукописи, а также С. Я. Френкелю за проявленный интерес к работе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1748, 1976.
2. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1316, 1976.
3. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2659, 1969.
4. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Б. А. Ашеров, Высокомолек. соед., A16, 558, 1974.
5. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.

* Авторы благодарны В. Г. Баранову и В. В. Креневу за предоставление волокон, а В. Н. Волосатову за съемку рентгенограмм.

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. C. Reinhold, E. W. Fischer, A. Peterlin, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.
 9. Д. Я. Цеанкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
 10. D. J. Blundell, Acta Crystallogr., A26, 472, 1970.
 11. B. Cryst, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 635, 1973.
 12. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., A20, 894, 1978.
 13. В. Г. Баранов, Физика твердого тела, 18, 3166, 1976.
-

**SCHEMATIC REPRESENTATION OF LOW ANGLE X-RAY DIAGRAMS
FROM DIFFERENT SUPERMOLECULAR STRUCTURES MODELS
OF ORIENTED POLYMERS**

Asherov B. A., Ginzburg B. M.

Summary

The major part of the supermolecular structures models of oriented amorphous-crystalline polymers described in literature are particular cases of an ideal supermolecular paracrystal. For the ideal supermolecular paracrystal the distribution of scattering intensity in a low angle X-ray diagram can be presented in the form of three factors, whereof each depends on a form of the corresponding rib of paracrystal. These factors, as well as the entire low angle diagram could be schematically represented for simple models of supermolecular structure. The following fibrilla models are considered: with the crystallites in the form of oblique parallelepipeds of the «herringbone» type; with the crystallites in the form of right parallelepipeds. The characteristic features of low angle X-ray diagrams for all three models are discussed that allows to identify a certain structure in the real systems.