

文章编号:1000-582X(2005)12-0087-05

## 三相结构一维电子密度的相关函数\*

雷晓蔚<sup>1</sup>, 郑 稷<sup>1,2</sup>

(1. 重庆文理学院 物理与信息工程系, 重庆 402160; 2. 重庆大学 通信工程学院, 重庆 400030)

**摘要:**从结晶聚合物的三相结构出发, 计算了线性电子密度相关函数, 理论上得到了不变量和结晶层厚度和散射曲线的对应关系, 并与 G. R. Strobl 等人从两相模型推广到三相模型得到的结论相比较, 指出直接从两相推广到三相的不妥之处, 修正了推广过程中的错误. 从三相模型的相关函数图可以直接得到长周期、晶片厚度、不变量、过渡层厚度, 但是晶片厚度、不变量与 Strobl 的定义有所不同.

**关键词:**结晶聚合物; 三相结构; 一维电子密度相关函数

**中图分类号:** O434.1

**文献标识码:** A

结晶聚合物的结构参数是制约和影响聚合物各种物理和化学性能的直接因素, 小角 X 射线散射技术是广泛使用的研究结晶聚合物结构参数的方法之一.

描述结晶聚合物有樱状胶束模型、插线板模型和结晶-非结晶中间层模型. 前两者属于两相模型, 后者属三相模型<sup>[1]</sup>. 关于两相体系的研究早在上个世纪 50 年代初就提出了 Porod 定律<sup>[2]</sup>. Debye<sup>[3]</sup> 等人也作了一些基础性的工作. 随后人们逐渐发现大多数材料应该在两相结构之间有一个过渡层, 而这时 Porod 定律不再成立. Ruland 研究了这个问题, 指出了偏离 Porod 定律的原因, 即由热电子密度起伏引起的正偏离, 和由过渡层引起的负偏离, 并提出了求过渡层厚度的方法<sup>[4]</sup>. Vonk 等人<sup>[5-6]</sup> 对这个问题作了进一步的完善. G. Kortleve 和 C. G. Vonk<sup>[7]</sup> 发展了相关函数法和计算程序. G. R. Strobl 等<sup>[8]</sup> 在总结前人工作的基础上, 提出用一维电子密度相关函数分析结晶聚合物的 SAXS 数据, 这是一种统计方法, 已成为一种公认的方法<sup>[8]</sup>. 这个方法是通过两相模型的结论推广到三相得到的. 但是“两相结构”的结论直接应用到“三相结构”聚合物时对不变量、结晶层厚度的定义是不妥的. 另外还有一些其它研究方法<sup>[9-10]</sup>.

文中用具有线性电子密度分布过渡层的“三相结构”模型重新研究了具有周期性结构的结晶聚合物的一维电子密度相关函数, 从理论上得到了不变量和结

晶层厚度和散射曲线的对应关系, 修正了这些参数的定义. 与 Strobl 把两相模型推广到三相模型得出的结论有所不同.

### 1 结晶聚合物的三相结构模型

图 1 所示为在 PE 的晶区与非晶区间存在一个过渡层, 或称中间层(中间相)<sup>[11]</sup>.

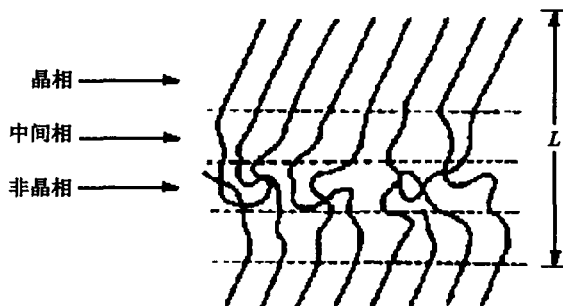


图 1 结晶聚合物结晶-非结晶中间相示意图

假定结晶聚合物是由各向同性、均匀分布的薄片稠密堆砌层构成. 平行和垂直片层表面堆砌层尺寸远大于片层间距离, 片层堆砌遵守相同内部统计规律. 这样系统的散射直接和垂直于堆砌表面直线方向上的电子密度分布  $K(z)$  相联系. 垂直于堆砌片层平面的直线交替的通过电子密度为  $\eta_a$  的非晶区和电子密度为  $\eta_c$  的结晶区. 一组堆砌乃至整个系统的平均电子密度值在  $\eta_a$  和  $\eta_c$  之间, 记为  $\langle \eta \rangle$ . 对于三相结构, 在晶区和

\* 收稿日期: 2005-07-28

作者简介: 雷晓蔚(1967-), 女, 重庆人, 重庆文理学院副教授, 硕士, 主要从事凝聚态物理研究.

非晶区之间,存在过渡层.可以想象过渡层中的电子密度不会是突变的.假设过渡层中的电子密度是在  $\eta_a$  和  $\eta_c$  之间线性变化的.如图 2 所示.其中  $E$  是过渡层的厚度, $d$  是结晶区的厚度, $L$  是一个周期的长度.在这种情况下,结晶聚合物在垂直于片层方向的电子密度分布可以表示为:

$$\eta(z) = \begin{cases} \eta_c, & |z| < \frac{d}{2}; \\ \eta_c - \frac{\eta_c - \eta_a}{E} \cdot (|z| - \frac{d}{2}), & \frac{d}{2} < |z| < \frac{d}{2} + E; \\ \eta_a, & \frac{d}{2} + E < |z| < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (1)$$

$$\eta(z+L) = \eta(z).$$

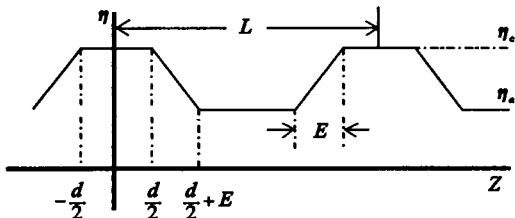


图 2 “三相结构”结晶聚合物的电子密度分布示意图

考虑一种简单情况,采用具有线性电子密度分布过渡层的“三相结构”模型,即电子密度的变化服从“线性模型”,则一维电子密度相关函数为

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle] \cdot [\eta(z+z') - \langle \eta \rangle] \rangle. \quad (2)$$

式(2)中, $z$  为沿片层法向的长度; $\eta$  是电子密度;角括号代表对所有的  $z'$  取平均.

根据散射强度理论,电子密度相关函数  $K(z)$  与散射强度分布有关.

$$K(z) = \int_0^\infty 4\pi^2 s^2 I(s) \cos 2\pi s z ds. \quad (3)$$

其中,  $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ ;  $\theta$  是 Bragg 角; $\lambda$  是 X 射线波长; $I(s)$  是散射强度.

在计算  $K(z)$  时为了方便,取非晶电子密度  $\eta_a$  作为参考,这时

$$K_a(z) = \langle [\eta(z') - \eta_a] \cdot [\eta(z+z') - \eta_a] \rangle, \quad (4)$$

$$K_a(z) = K(z) + (\langle \eta \rangle - \eta_a)^2. \quad (5)$$

在实际计算中可以利用上式修正.

## 2 三相结构一维电子密度相关函数的推导

设结晶层的厚度  $d$  小于非晶层的厚度,不失一般性,因为结论是对称的.首先在 1 个周期内利用下面的公式计算:

$$K_a(z) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} [\eta(z') - \eta_a] [\eta(z'+z) - \eta_a] dz'. \quad (6)$$

只有在  $\eta(z')$  和  $\eta(z'+z)$  重叠的区域这个积分才存在.根据这个特点,可以计算  $K_a(z)$ .

$$\begin{aligned} K_a(z) &= \frac{1}{L} \int_{-(\frac{d}{2}+E)}^{\frac{d}{2}+E} (\eta(z') - \eta_a) (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' = \\ &= \frac{1}{L} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} (\eta_c - \eta_a) (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' + \\ &= \frac{1}{L} \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+E} \left[ (\eta_c - \eta_a) - \frac{\eta_c - \eta_a}{E} \left( |z'| - \frac{d}{2} \right) \right] \cdot \\ &\quad (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' + \\ &= \frac{1}{L} \int_{-(\frac{d}{2}+E)}^{-\frac{d}{2}} \left[ (\eta_c - \eta_a) - \frac{\eta_c - \eta_a}{E} \left( |z'| - \frac{d}{2} \right) \right] \cdot \\ &\quad (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' + \\ &= \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a) \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' + \\ &= \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a) \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+E} \frac{E + \frac{d}{2} - |z'|}{E} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz' + \\ &= \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a) \int_{-(\frac{d}{2}+E)}^{-\frac{d}{2}} \frac{E + \frac{d}{2} - |z'|}{E} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz'. \end{aligned} \quad (7)$$

可见,相关函数积分可分成 3 个部分,计算时再把积分区间根据对称性分成几部分,可以使计算大大简化.

下面分别计算式(7)中的 3 项,假设  $E < \frac{d}{2}$  和  $E >$

$\frac{d}{2}$  时结论相同.

$$I_1 = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz';$$

$$I_2 = \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+E} \frac{E + \frac{d}{2} - |z'|}{E} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz';$$

$$I_3 = \int_{-(\frac{d}{2}+E)}^{-\frac{d}{2}} \frac{E + \frac{d}{2} - |z'|}{E} (\eta(z'+z) - \eta_a) dz'.$$

1) 当  $z \in (0, E)$  时

$$I_1 = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}-z} (\eta_c - \eta_a) dz' +$$

$$\int_{\frac{d}{2}-z}^{\frac{d}{2}} (\eta_c - \eta_a) \frac{E + \frac{d}{2} - (z+z')}{E} dz' =$$

$$(\eta_c - \eta_a) \left( d - \frac{z^2}{2E} \right);$$

$$I_2 = (\eta_c - \eta_a) \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+E-z} \frac{E + \frac{d}{2} - z'}{E} \cdot \frac{E + \frac{d}{2} - z - z'}{E} dz' =$$

$$(\eta_c - \eta_a) \left( \frac{z^3}{6E^2} - \frac{1}{2}z + \frac{1}{3}E \right);$$

$$I_3 = (\eta_c - \eta_a) \left( \int_{-\frac{d}{2}-E}^{-\frac{d}{2}-z} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} \cdot \frac{E + \frac{d}{2} + z + z'}{E} dz' + \int_{-\frac{d}{2}-z}^{-\frac{d}{2}} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} dz' \right) =$$

$$(\eta_c - \eta_a) \left( \frac{z^3}{6E^2} - \frac{z^2}{2E} + \frac{1}{2}z + \frac{1}{3}E \right).$$

所以当  $z \in (0, E)$  时,

$$K_a(z) = \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 \left( \frac{1}{3} \frac{z^3}{E^2} - \frac{z^2}{E} + d + \frac{2}{3}E \right). \quad (8)$$

2) 当  $z \in (E, d)$  时

$$I_1 = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}-z} (\eta_c - \eta_a) dz' + \int_{\frac{d}{2}-z}^{\frac{d}{2}-z+E} (\eta_c - \eta_a) \frac{E + \frac{d}{2} - (z + z')}{E} dz' =$$

$$(\eta_c - \eta_a) \left( d - z + \frac{1}{2}E \right);$$

$I_2 = 0;$

$$I_3 = (\eta_c - \eta_a) \int_{-\frac{d}{2}-E}^{-\frac{d}{2}} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} dz' = (\eta_c - \eta_a) \frac{E}{2}.$$

所以当  $z \in (E, d)$  时,

$$K_a(z) = \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 (-z + d + E). \quad (9)$$

3) 当  $z \in (d, d + E)$  时

$$I_1 = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}-z+E} \frac{(\eta_c - \eta_a)}{E} \left( E + \frac{d}{2} - z - z' \right) dz' =$$

$$\frac{(\eta_c - \eta_a)}{2E} (d - z + E)^2;$$

$I_2 = 0;$

$$K_a(z) = \begin{cases} \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 \left( \frac{1}{3} \frac{z^3}{E^2} - \frac{z^2}{E} + d + \frac{2}{3}E \right), & |z| < E; \\ \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 (-z + d + E), & E < |z| < d; \\ \frac{1}{LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 \left[ \frac{1}{6} (z - d)^3 - E^2 (z - d) + E^3 \right], & d < |z| < d + E; \\ \frac{1}{6LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 (-z + d + 2E)^3, & d + E < |z| < \min\left(d + 2E, \frac{L}{2}\right); \\ 0, & \text{仅当 } d + 2E < |z| < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (14)$$

$$K_a(L + z) = K_a(z). \quad (15)$$

$$I_3 = (\eta_c - \eta_a) \left( \int_{-\frac{d}{2}}^{-\frac{d}{2}-z} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} \cdot \frac{E + \frac{d}{2} - z - z'}{E} dz' + \int_{-\frac{d}{2}-z}^{-\frac{d}{2}-E} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} dz' \right) =$$

$$\frac{(\eta_c - \eta_a)}{E^2} \left\{ \frac{1}{2} \left( E + \frac{d}{2} - z \right) [E^2 - (E + d - z)^2] - \frac{1}{2} \left( E + \frac{d}{2} \right) (dz - z^2) - \frac{1}{3} \left[ -\frac{d^3}{8} - \left( \frac{d}{2} - z \right)^3 \right] \right\} +$$

$$\frac{\eta_c - \eta_a}{2E} (E + d - z)^2.$$

当  $z \in (d, d + E)$  时,

$$K_a(z) = \frac{1}{LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 \left[ \frac{1}{6} (z - d)^3 - E^2 (z - d) + E^3 \right]. \quad (10)$$

4) 当  $z \in (d + E, d + 2E)$  时, 分 2 种情况

① 当  $d + 2E > \frac{L}{2}$  时,

$I_1 = 0;$

$I_2 = 0;$

$$I_3 = \int_{-(\frac{d}{2}+E)}^{\frac{d}{2}+E-z} \frac{E + \frac{d}{2} + z'}{E} \cdot \frac{E + \frac{d}{2} - z - z'}{E} dz' =$$

$$\frac{(\eta_c - \eta_a)}{6E^2} (-z + d + 2E)^3.$$

因此:

$$K_a(z) = \frac{1}{6LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 \cdot (-z + d + 2E)^3. \quad (11)$$

② 当  $d + 2E < \frac{L}{2}$  时,

$$K_a(z) = 0. \quad (12)$$

根据对称性有:

$$K_a(L + z) = K_a(z). \quad (13)$$

总结上面结论得:

容易求得  $\langle \langle \eta \rangle - \eta_a \rangle^2 = \frac{1}{L}(\eta_c - \eta_a)^2 \frac{(d+E)^2}{L}$ , 这样也就知道了  $K(z)$ .

$$K_a(z) = \begin{cases} \frac{1}{L}(\eta_c - \eta_a)^2 \left[ \frac{1}{3} \frac{z^3}{E^2} - \frac{z^2}{E} + d + \frac{2}{3}E - \frac{(d+E)^2}{L} \right], & |z| < E; \\ \frac{1}{L}(\eta_c - \eta_a)^2 \left[ -z + d + E - \frac{(d+E)^2}{L} \right], & E < |z| < d; \\ \frac{1}{LE^2}(\eta_c - \eta_a)^2 \left[ \frac{1}{6}(z-d)^3 - E^2(z-d) + E^3 - \frac{E^2(d+E)^2}{L} \right], & d < |z| < d+E; \\ \frac{1}{6LE^2}(\eta_c - \eta_a)^2 \left[ -z + d + 2E - \frac{6E^2(d+E)^2}{L} \right]^3, & d+E < |z| < \min\left(d+2E, \frac{L}{2}\right); \\ -\frac{1}{L}(\eta_c - \eta_a)^2 \frac{(d+E)^2}{L}, & \text{仅当 } d+2E < |z| < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (16)$$

$$K_a(L+z) = K_a(z). \quad (17)$$

当  $d+2E < \frac{L}{2}$  时, 上式的图形如图 3 所示, (这与用 Fortran 程序计算的准两相体系结晶聚合物的相关函数曲线一致。) 可见在  $K(z)$  上存在一段直线段. 该直线段延长后与坐标轴相交成一个三角形, 称为“自相关三角形”<sup>[12]</sup>. 它与纵坐标轴相交的数值对应不变量  $Q, Q = K(0) = w(1-w)(\eta_c - \eta_a)^2$ , 其中,  $w = \frac{d+E}{L}$ . 由上面的推导知道直线段的第 1 个端点对应的  $z$  值就是过渡层厚度  $E$ , 直线段的第 2 个端点对应的  $z$  值就是结晶层厚度  $d$ , 曲线的第 1 个最大点对应的横坐标数值就是长周期  $L$ . 真实的聚合物还要考虑长周期的不规则性、片层厚度的不规则性, 以及样品的大小的有限性等, 所以图 3 中的散射曲线的尾部更接近虚线的样子.

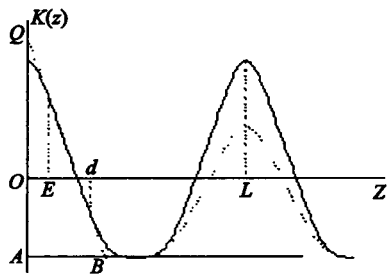


图 3 对应图 2 模型的一维电子密度相关函数曲线

### 3 两相模型计算结果

对于两相模型, Strobl 计算出的结果是<sup>[8]</sup>

$$K_a(z) = \begin{cases} (\eta_c - \eta_a)^2 (d-z)/L, & |z| < d; \\ 0, & d < |z| < L-d. \end{cases} \quad (18)$$

$$K_a(z+L) = K_a(z).$$

有了  $K_a(z)$ , 由方程(4)求出  $K(z)$ . 它为规则的一组三角形, 中心在  $z=0, L, 2L$ , 它反映了电子密度起伏在片

层内、在相邻片层间、在第 2 个近邻片层间的相关性. 这个结果对应图 4. 它指出了长周期  $L$ , 结晶区厚度  $d$  和电子密度差  $\eta_c - \eta_a$ .

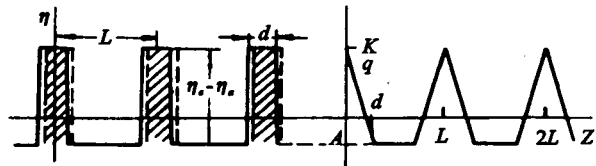


图 4 两相模型电子密度相关函数  $K(z)$

从图 4 中可以直接得到:

- 1) 长周期  $L$ : 第 1 个的极大值位置;
- 2) 晶片厚度  $d$ : 图中基线与自相关三角形的交点坐标;
- 3) 不变量  $Q: Q = K(0) = w_c(1-w_c)(\eta_c - \eta_a)^2$ , 其中  $w_c = d/L$ .

Strobl 把严格的两相模型推广:

- 1) 当非晶层厚度不均匀时, 除了 0 点处的峰值, 其他峰值变宽, 这时依然能从图中直接得到长周期、晶片厚度、不变量, 定义与严格两相模型一样;
- 2) 当晶片厚度不均匀时, 认为相关函数的基线开始模糊, 能够从图中直接得到的量依然是长周期、晶片厚度、不变量, 定义与严格两相模型一样;
- 3) 当结晶区和非晶区存在模糊边界时, 这时图中直线段开始端变弯曲, 弯曲部分的横向长度等于模糊区域的长度  $E$ . 这时能够从图中直接得到的量为长周期、晶片厚度、不变量, 定义与严格两相模型一样, 再加上模糊区域的长度  $E$ .

### 4 结论

从 Strobl 把两相模型推广到三相得出的结论看, 与上面用三相模型计算的结果基本一致, 但是由于在推广过程中直接使用两相模型的结论, 所以与真正三相模型得到的结论有所区别. 从三相模型的相关函数

图可以直接得到长周期、晶片厚度、不变量、过渡层厚度。但是晶片厚度、不变量与 Strobl 的定义有所不同,区别如下:

1) 晶片厚度不是相关函数中的直线段与基线交点的坐标,而是直线段第2个端点的坐标;

2) 不变量形式上与两相结构的结果一致,但是其中的结晶度的定义不同。对于两相结构,使用  $w_c = d/L$  作为结晶度的定义有合理的理由,但是,三相结构时,结晶度应为  $w = \frac{d+E}{L}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 473 - 474.
- [2] VON G POROD. Die Röntgenkleinwinkelstreuung Von Dichtgepackten Kolloiden Systemem I. Teil [J]. Kolloid Zeitschrift, 1951, (124): 83 - 114.
- [3] DEBYE P, ANDERSON H R, BRUMBERGER H. Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application [J]. J Appl Phys, 1957, (28): 679 - 683.
- [4] RULAND W. Small-angle Scattering of Two-phase Systems: Determination and Significance of Systematic Deviations from Porod's Law[J]. J Appl Cryst, 1971, (4): 70 - 73.
- [5] VONK C G. Investigation of Two-phase Polymer Structures by Small-angle X-ray Scattering[J]. J Appl Cryst, 1973, (6): 81 - 86.
- [6] STRIBECK N, RULAND W. Determination of the Interface Distribution Function of Lamellar Two-phase Systems[J]. J Appl Cryst, 1978, (11): 535 - 539.
- [7] VONK C G, KORTLEVE G. X-ray Small-angle Scattering of Bulk Polyethylene[J]. Kolloid Z Z Polym, 1967, (220): 19 - 24.
- [8] SCHMIDTKE J, STROBL G, THRUN-ALBRECHT T. A Four-state Scheme for Treating Polymer Crystallization and Melting Suggested by Calorimetric and Small Angle X-ray Scattering Experiments on Syndiotactic Polypropylene[J]. Macromolecules, 1997, (30): 5 804 - 5 821.
- [9] DIDIER VILLERS. A One-dimensional Model for Small-angle X-ray Scattering from Crystalline Block Copolymers[J]. Acta Cryst, 2003, (A59): 132 - 137.
- [10] BENJAMIN S HSIAO, RAVI K VERMA. A Novel Approach to Extract Morphological Variables in Crystalline Polymers from Time-Resolved Synchrotron SAXS Data[J]. J Synchrotron Rad, 1998, (5): 23 - 29.
- [11] ZENG X B, UNGAR G, SPELLS S J, et al. Crystal-amorphous Polymer Interface Strided by Neutron and X-ray Scattering on Labeled Binary Ultralong Alkanes[J]. Phys Rev Lett, 2003, (90): 155508(1 - 4).
- [12] STROBL G R, SCHNEIDER M. Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers[J]. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1980, (18): 1 343 - 1 359.

## Evaluation of One-dimension Electron Density Correlation Function in Three-phase Structure

LEI Xiao-wei<sup>1</sup>, ZHENG Ji<sup>1,2</sup>

(1. Department of Physics and Information Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China;  
2. College of Communication Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** The crystal polymer's correlation function of three-phase structure with linear electron density interphase layers is calculated. The corresponding relation about invariant, interphase layers' thickness and scatter figure are found. The conclusions are compared with that G. R. Strobl got in the extension from two-phase model to three-phase model. Strobl's errors are pointed out and corrected the errors in the extension. The authors get long period, lamellar thickness, invariant and interphase layers' thickness from the correlation function figure of three-phase model, but the conclusion is that the definitions of lamellar thickness and invariant are not the same as those in the two-phase structure.

**Key words:** crystal polymer; three-phase structure; one-dimension electron density correlation function