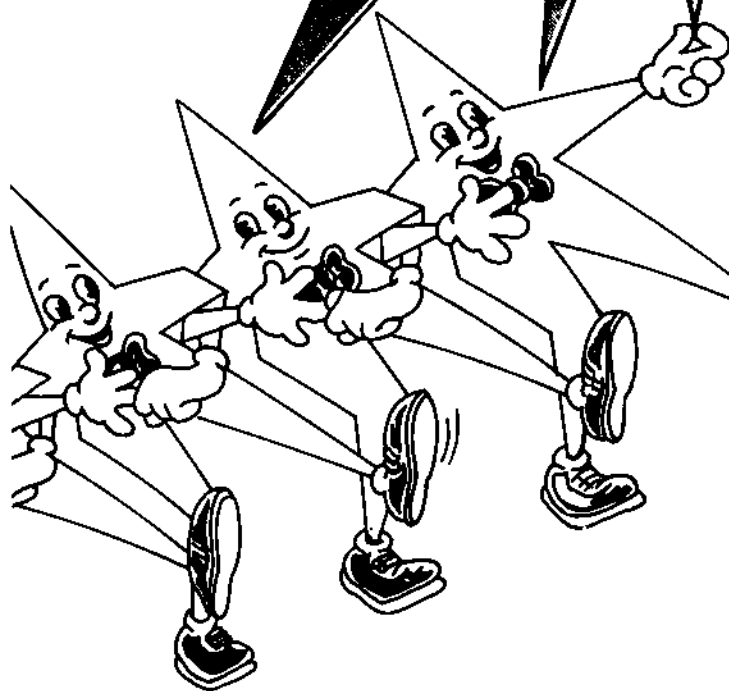


انرژی آپکس  
تئوری و کاربرد  
آن در پلیمرها

"X - Rays, its Theory and Application in Polymers".

تألیف: دکتر سیدعلی هاشمی



واژه‌های کلیدی:

اشعه ایکس، تفرق، سلول واحد جهت‌گیری  
نقاط شبکه معکوس، ساختار بلوری

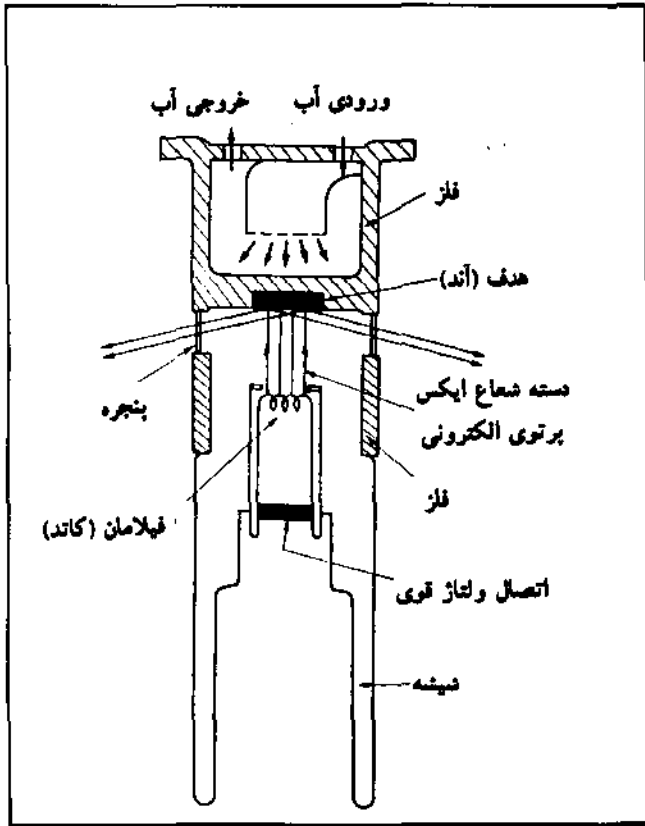
در این مقاله شرحی مقدماتی درباره اشعه ایکس، تفرق اشعه ایکس، دستگاهها و دوربینهایی که در بررسی ساختار پلیمرها به کار می‌روند و همچنین نمونه‌ای از محاسبات جهت‌گیری با استفاده از پدیده تفرق ارائه می‌شود تا زمینه‌ای برای مطالعه جامعتر اشکال قطعی فراهم آید.

Key Words:

X-Rays, Diffraction, Unit Cell, Orientation, Reciprocal Lattice Points

طول موج اشعه ایکس بین  $10^{-8} \text{ cm}$  تا حدود  $10^{-10} \text{ cm}$  است تا  $10^{-10} \text{ cm}$  است. تابش الکترومغناطیسی متشکل از ذراتی چون فوتون است که پیشروی آنها با سرعت نور و با انرژی  $h\nu$  که  $\nu$  فرکانس نوسان و  $h$  ثابت پلانک است، صورت می‌گیرد؛ اما در بررسی پدیده تفرق بر خاصیت موجی اشعه تأکید می‌شود.

شکل ۱ نشان دهنده اشعه ایکس در صفحه است؛ اما غالباً بهتر است اشعه ایکس را مانند امواج نزدیک ساحل دریا، به صورت امواجی دایروی در نظر بگیریم که گسترش جانبی آنها بیشتر است. اشعه ایکس در اثر برخورد سریع الکترونها آزاد شده از یک میله داغ تحت خلا، به فلز آند که دارای پتانسیلی بالاست، ایجاد می‌شود. (شکل ۲)

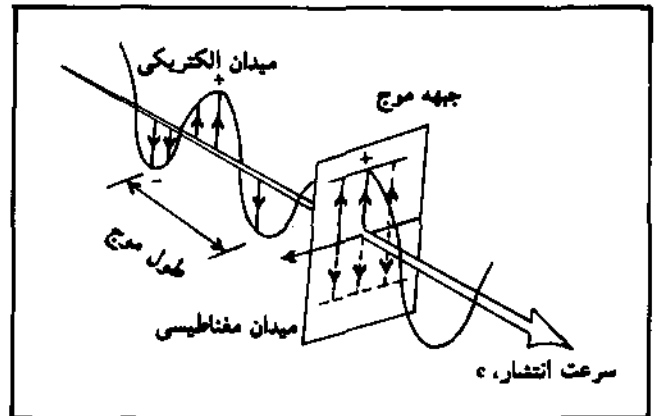


شکل ۲ - نمودار یک تیوب اشعه ایکس [1]

مهمترین مرحله تولید اشعه ایکس، کاهش شتاب الکترونها هنگام نفوذ آنها در جسم است. طبق نظریه ماکسول (Maxwellian)، هر تغییری در سرعت ذرات باردار به وجود آورنده یک طیف  $\nu$  است. برای الکترونها با انرژی ۰ تا  $100 \text{ KeV}$ ، طیف حاصل طیف برمس (Brems spectrum) نامیده می‌شود و دارای طول موج اشعه ایکس است. اگر به وسیله بمباران الکترونی، الکترونی از لایه  $K$  به لایه‌های بالاتر پرتاب شود، جای خالی ایجاد شده می‌تواند وسیله الکترونی از لایه‌های انرژی

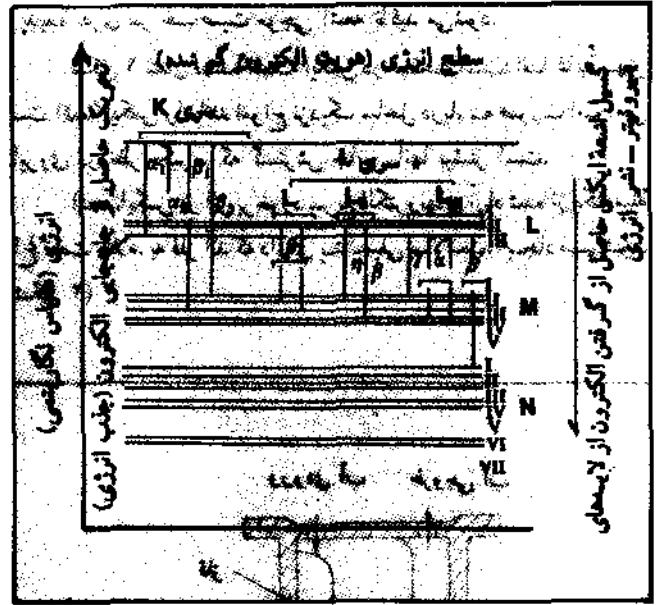
مطالعه ساختاری مواد توسط اشعه ایکس سهم مهمی نه تنها در فیزیک و شیمی بلکه در بسیاری از علوم دیگر مانند زیست‌شناسی، پزشکی، زمین‌شناسی، متالورژی و صنعت داشته و دارد. وجود دهها هزار دستگاه تفرق اشعه ایکس در دانشگاهها و آزمایشگاههای کارخانهها و مراکز تحقیقاتی نشان دهنده کارایی این تکنیک است. استفاده از این وسیله آسان و مفید است و مطالعه ماهیت مواد را بدون آنکه موجب تخریب آنها گردد، ممکن می‌سازد. ولی نباید این حقیقت را از نظر دور داشت که کاربرد صحیح این روش نیاز به دانش عمیق و اساسی دارد و تفسیر کامل پدیده تفرق توسط مواد، از لحاظ تجربی با مشکلات فراوانی همراه است. روش تجزیه اشعه ایکس، بر اساس تفرق فیزیکی اشعه ایکس توسط ساختار و شیمی مواد بنا شده است. در این مقاله استفاده از روش تجزیه اشعه ایکس در مورد مواد سنتزی و طبیعی پلیمری مورد نظر است. در واقع رابطه بین تفرق اشعه ایکس و ساختار اجسام در مورد همه مواد، از فلزات گرفته تا پروتئینها، می‌تواند صادق باشد. دلایل تأکید بر پلیمرها عبارت‌اند از:

- ۱ - متنوع بودن خواص و اشکال نمونه‌های پلیمری که موجب می‌شود تکنیکهای گوناگونی جهت بررسی آنها اختیار شود.
  - ۲ - ساختارهای گوناگون پلیمرها، از بی‌شکل تا بلوری و وجود مجموعه‌های پیچیده در بافت آنها.
  - ۳ - آگاهی از وضعیت پیچیده استقرار آنها و بافتها در پلیمرهای جامد که برای درک خواص و شیمی مواد مختلف از قبیل مواد معدنی و زیست‌شناختی، مهم است.
- اشعه ایکس مانند تابش نوری و ساورای بنفش از جنس امواج الکترومغناطیسی است. از آنجا که میدان مغناطیسی در عمل تفرق اشعه ایکس نقشی ندارد، آن را به صورت یک میدان الکتریکی که در صفحه‌ای عمود بر جهت پیشرفت، نوسان می‌کند در نظر می‌گیریم (شکل ۱).



شکل ۱ - انتشار اشعه ایکس؛ موج الکترومغناطیسی قطبی شده عرشی [1]

بالتر ( $M$  و  $L$  و غیره) پر شود. تفاوت انرژی دو لایه به صورت فوتون اشعه ایکس تایید می شود. اشعه ایکس حاصل از پرتاب الکترون از لایه  $L$  و  $M$  به لایه  $K$  را به ترتیب تابش  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  می نامند. (شکل ۳)



شکل ۳ - انرژی لایه های الکترونی و اشعه ایکس مشخصه. [1]

از آنجا که انرژی لایه های مختلف برای یک اتم ثابت است، این تابشها باید انرژی، فرکانس و طول موج مشخصی داشته باشند که نشان دهنده خصوصیات همان اتم هستند و به عنوان اشعه ایکس مشخصه (*Characteristic X-rays*) معروف اند. تفاوت انرژی بین لایه های مختلف با عدد اتمی یک اتم افزایش می یابد. برای مثال تابش  $K_{\alpha}$  از مولیبدن دارای طول موجی کوتاهتر از  $K_{\alpha}$  تولید شده توسط مس است. شدت تابش  $K_{\alpha}$  نسبت به تابش  $K_{\beta}$  بیشتر است و طول موج بلندتری دارد.

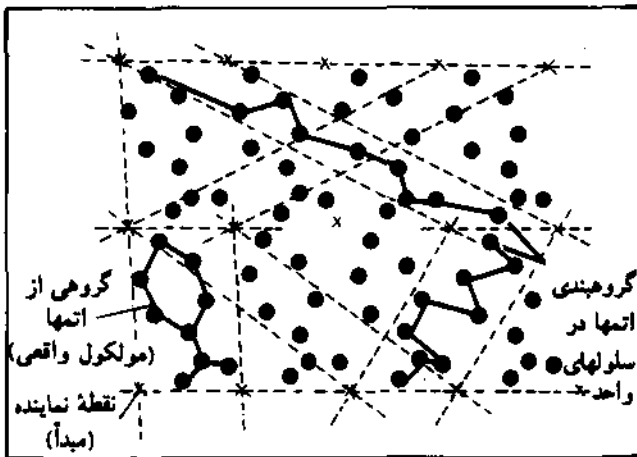
اشعه ایکس تولید شده دارای خواصی است که مهمترین آنها خاصیت الکترومغناطیسی و قدرت نفوذ آن است. این امر واقعیت دارد که اشعه ایکس دارای طول موجی کوتاهتر از نور معمولی است و در نتیجه انرژی بیشتری برای نفوذ دارد. عوامل دیگری غیر از خاصیت الکترومغناطیسی نیز وجود دارند که در جذب اشعه توسط اجسام مؤثرند. مثلاً یک صفحه آلومینیومی به ضخامت ۱۰ میکرون مانع عبور نور است در حالی که همین صفحه برای اشعه ایکس که طول موجی کمتر از  $0.5 \text{ \AA}$  دارد، کاملاً شفاف است. اگرچه قانون کلی این است که قدرت نفوذ امواج الکترومغناطیسی با کاهش طول موج افزایش می یابد، اما برهم کنشهای گوناگون میان امواج الکترومغناطیسی و مواد تحت نفوذ آنها مانع برقراری تناسب میان قدرت نفوذ و انرژی می شوند.

همان طور که اشاره شد اشعه ایکس به وسیله الکترونهاى اتم به وجود می آید؛ به عکس، وقتی اشعه ایکس از جسم مسی گذرد با همین الکترونها واکنش می دهد. در اینجا بحث محدود به نقاطی از جسم است که اشعه ایکس از آنها می گذرد و با پدیده تفرق ارتباط مستقیم دارد. بحث در مورد پدیده برخورد اشعه ایکس و مطالعات تفرق خارج از محدوده این مقاله است و در اینجا فقط موضوعهایی که به خواننده دیدی کلی می دهند و همچنین، کاربردهای این تکنیک به اختصار بیان می شوند. برای روشن شدن بهتر مطلب، چگونگی تشکیل بلورها و قوانین بیانگر رابطه بین آنها در یک ساختار بلوری مورد بررسی قرار می گیرد.

### ساختار بلوری

#### سیستمهای بلوری و سلول واحد

ساختارهای بلوری از واحدهای کوچکی که سلول واحد نامیده می شوند تشکیل یافته اند. از موازی قرار گرفتن سلولهای واحد در سه جهت، بلور تشکیل می شود. موقعیت نسبی آنها در این واحدها ثابت است در نتیجه هر اتم متعلق به مجموعه اتمهای سلول واحد یا در واقع هر نقطه ثابتی در مجاورت آن، می تواند به عنوان نقطه ای نماینده، برای تعریف موقعیت سلول در بلور عمل کند. مجموعه این نقاط به عنوان شبکه فضایی (*space lattice*) شناخته می شود. اگرچه در اینجا شبکه فضایی بر حسب سلول واحد تعریف می شود، انتخاب سلول واحد به هیچ وجه منحصر به فرد نیست. خطوطی که نقاط شبکه را به هم متصل می کنند ممکن است به طرق مختلف رسم شوند که هر یک به صورتی رضایت بخش شکل یک سلول واحد مناسب را مشخص می کنند (به شرطی که حجم جزء تکرار شونده حداقل باشد). شکل ۴ نشان دهنده آرایه ای از اتمها در سیستمی دوبعدی است؛ گروههای گوناگون ممکن (مولکولی و غیره) در سلولهای واحد مختلف مشخص شده اند. شکل ۵ همان شکل ۴ است که به طریقی دیگر رسم شده است.

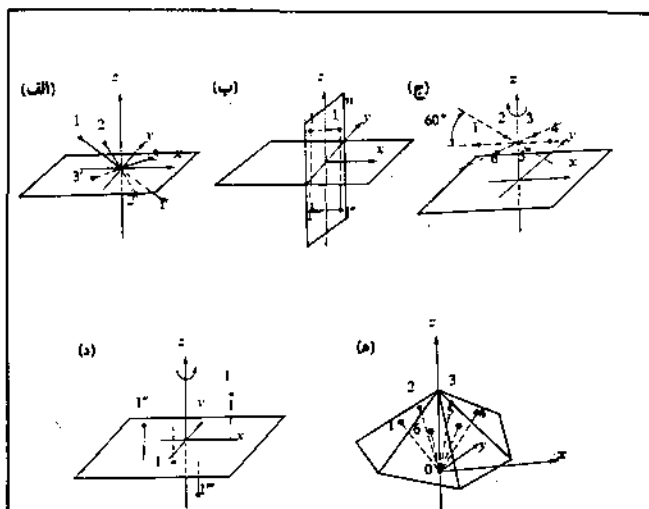


شکل ۴ - نمایش دوبعدی آرایه اتمها همراه با گروههای گوناگون ممکن در

سلولهای واحد مختلف [1]



دارند. نقاط شبکه نقاطی نماینده (مبدأهای سلولهای واحد) هستند و مکان آنها تا حدودی به دلخواه انتخاب می‌شود. با انتخاب نقاط نماینده (نقاط شبکه) برای هر گروه تکراری از اتمها، نمایشی ساده از مجموعه اتمها در یک بلور حاصل می‌شود. از هر مجموعه سه تایی نقاط شبکه می‌توان صفحه‌ای شبکه‌ای گذراند. خواص این صفحات به صورت زیر خلاصه می‌شوند:



شکل ۷: گروه نقطه‌ای، عناصر تقارن و نقاط یکسان [1]

الف) مرکز تقارن در مبدأ

ب) صفحات تقارن (yz و xy)

ج) محور شش‌گانه دوران

د) محور انعکاس چهارگانه

ه) صفحات متناظر با تقارن دورانی شش‌گانه

موقعیت اتمها در بلور، تنها به وسیله گروههای نقطه‌ای (points groups) تعیین نمی‌شود. گروههای نقطه‌ای برای مجموعه‌ای از نقاط حول مبدأ در فضا، به تقارنهای مربوط می‌شوند و در بلورها، با تقارنهای مجموعه اتمها در یک سلول واحد، حول مبدأ شبکه، متناظر هستند. بنابراین، گروه اتمهایی که بلوری واقعی را تشکیل می‌دهند، تنها بر طبق تقارن گروههای نقطه‌ای آرایش نیافته‌اند، بلکه با انتقال منظم در امتداد سه محور اصلی، شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند که دارای تقارنی ناشی از تناوبی بودن (periodicity) آن است. تقارنهای آنها شامل دورانهای مختلف، انتقال و دوران یا انعکاس و انتقال باشند. اگر اتمی حول محوری،  $180^\circ$  درجه دوران کند به آن دوران دوگانه، و اگر انتقال و دوران انجام دهد به آن پیچش (screw) و اگر انعکاس و انتقال صورت دهد به آن خزش (glide) گویند [3]. از ترکیب عناصر تقارن مختلف،  $230$  تقارن ممکن مختلف برای آرایش نقاط در آرایه‌ای تناوبی در فضا حاصل می‌شود که این تقارنهای به عنوان گروههای فضایی (space groups) شناخته می‌شوند.

در بلورهای مولکولی، تعداد مولکولهای سلول واحد (Z) صحیح است و نتیجتاً تعداد نقاط یکسان در گروه فضایی این بلورهای مولکولی باید مضرب صحیح و یا زیر مضربی (sub-multiple) از Z باشد. اگر مولکول دارای تقارن ذاتی داخلی باشد، برخی از اتمهای مولکول ممکن است موقعیتهای یکسان معینی را اشغال کنند که توسط عملیات تقارن بهم

۱ - نقاط شبکه‌ای یک بلور، گروههایی از صفحات را تشکیل می‌دهند که هر یک دارای جهت و فاصله بین صفحه‌ای مشخصی هستند.  
۲ - مکان صفحات شبکه‌ای بستگی به انتخاب مکان مبدأ سلول واحد دارد و اندیسه‌های نسبت داده شده به صفحاتی که در یک جهت خاص هستند بستگی به انتخاب شکل سلول واحد دارد. هر صفحه می‌تواند با اندیسه‌های بلورشناسی (hkl) مشخص شود که برای تمام گروه صفحات موازی مشابه، یکسان است.

۳ - صفحاتی که دارای اندیسه‌های (nh, nk, nl) یعنی مضاربی از اندیسه‌های یک صفحه (hkl) هستند، با صفحه (hkl) موازی‌اند؛ اما فاصله بین آنها یعنی (nh, nk, nl) برابر با  $\frac{1}{n}$  فاصله (hkl) است.

تقارن بلوری

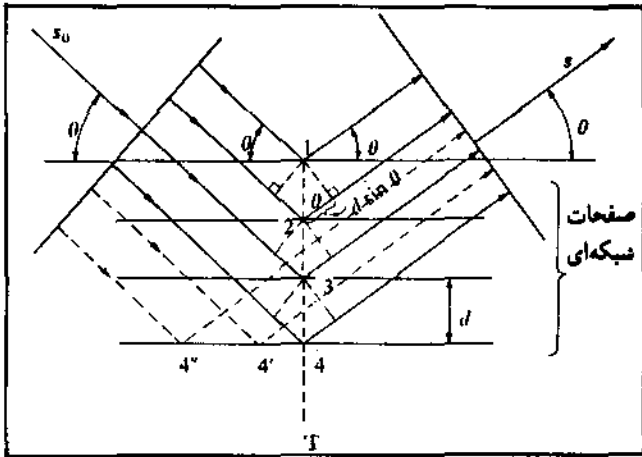
همان‌طور که گفته شد گروهی از اتمها در بلور تشکیل یک سلول واحد را می‌دهند و این گروهها به طور متناوب و به صورت موازی در سه جهت محورهای بلورشناسی تکرار می‌شوند به طوری که موقعیت نسبی اتمها، از گروهی به گروهی دیگر، ثابت می‌ماند. اتمها در سلول واحد و در واقع در بلور می‌توانند به صورت مجموعه نقطه‌ای که تقارنهای معینی دارند دیده شوند. در شکل ۷ انواع تقارنهای و چگونگی استقرار اتمها در فضا نشان داده شده است؛ تمام اتمها به صورت نقطه‌ای در نظر گرفته شده‌اند. اما بلورهای واقعی حاوی اتمهایی از گونه‌های مختلف هستند و لازم است بین نقاط تمایزی قائل شد. مفیدترین تمایز را می‌توان بین نقاطی که می‌توانند از طریق عملیات تقارنی (انعکاس، دوران و غیره) بر یکدیگر منطبق شوند و نقطه‌ای که نمی‌توانند، قائل شد. در شبکه دو بعدی یا فضایی، برای آنکه بتوانند شبکه را به صورتی نسبت به محور و مرکز دوران (صفحه‌آینه) مشخص کرد که پایا باشد، محدودیت و شرایطی برای اضلاع a, b, c و زوایای  $\alpha, \beta, \gamma$  قائل شده‌اند. مرکز و محور دوران و صفحه‌آینه را عناصر تقارن می‌گویند. در شکل ۷ - الف مبدأ، یک مرکز تقارن است و آرایشی از اتمها که این تقارن را برقرار می‌سازند، نمایش داده شده است. اتمهای ۱ و ۲، ۱ و ۲، ۳ و ۳، ۴ و ۴ به وسیله مرکز تقارن به یکدیگر مربوط شده‌اند و اتمهای یکسان نامیده می‌شوند. در یک بلور، ۱ و ۲، ۱ و ۲، ۳ و ۳ باید اتمهایی از یک نوع باشند. چون بین ۱ و ۲، یا بین ۱ و ۲ هیچ تقارنی وجود ندارد، آنها را به عنوان نقاط (یا اتمهای) غیر یکسان می‌شناسند؛ موقعیتهای نقاط ۱ و ۲ مستقل هستند و با یکدیگر رابطه‌ای ندارند، بنابراین می‌توانند اتمهایی از انواع مختلف باشند.

مرتبط می‌شوند و بعضی از انواع آنها ممکن است در موقعیتهای به خصوصی قرار گیرند. فایده این تفسیر برای تجزیه ساختار بلوری این است که تعیین موقعیت تمام آنها در مولکول الزامی نیست، بلکه تنها تعیین موقعیت نصف و یا یک سوم آنها کافی است، زیرا موقعیتهای اتمهای باقیمانده را می‌توان با به کار گرفتن عملیات تقارنی مناسب، پیدا کرد.

### شرط انعکاس برگ (Bragg)

چگونگی پدیده تفرق را می‌توان در قانون برگ (Bragg's Law) خلاصه کرد [4]. اگر تفرق بخواد در مسیری از بلور انجام شود باید شرایط لوته (Laue) برقرار باشند. این شرایط زمانی برقرار می‌گردند که جهت گیری بلور نسبت به جهت اشعه ایکس تأیید به گونه‌ای باشد که یک صفحه شبکه‌ای مشخص (hkl) عمود بر  $b$ ، و  $d(hkl) = \frac{1}{|b|}$  باشد (شکل ۸). شرط عمود بودن  $b$  بر (hkl) معادل با این شرط است که اشعه‌های تأیید و متفرق، زاویه یکسانی با (hkl) بسازند. اگر  $\theta$  یعنی زاویه‌ای که اشعه تأیید با (hkl) می‌سازد به تدریج تغییر کند، تفرق تنها در زوایایی رخ می‌دهد که برای آنها  $|b| = \frac{1}{d(hkl)}$  باشد. این مقادیر  $\theta$  لزوماً شرایط لوته را برقرار می‌سازند.

اگر بخواهیم این مسئله را به صورت هندسی مطرح کنیم، همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است بلوری را در نظر می‌گیریم که در معرض تابش یک دسته اشعه ایکس تکفام قرار گرفته است. اشعه تابشی، زاویه  $\theta$  با بلور می‌سازد. تفاوت مسیر بین امواج انعکاس یافته به وسیله صفحه اول و دوم  $2d\sin\theta$  است. اگر این تفاوت مسیر بین دو موج، مساوی با طول موج اشعه ایکس به کار رفته و یا مضرب صحیحی از آن باشد، پدیده تفرق صورت می‌گیرد. بنابراین اگر  $2d\sin\theta = \lambda$  باشد موج تفرق یافته پر شدتی ایجاد می‌شود که شدت آن، با کوچکترین انحرافی از مقدار بحرانی  $\theta$ ، به طور ناگهانی کاهش می‌یابد.

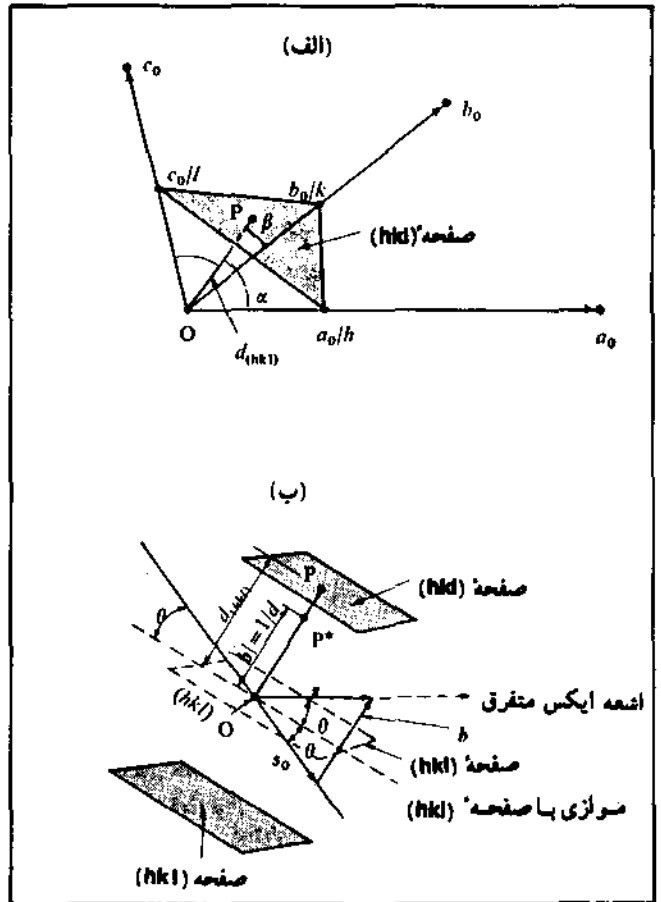


شکل ۹ - بررسی تفرق اشعه ایکس به صورت انعکاس از یک سری صفحات شبکه‌ای [1]

نتیجه کلی این است که پدیده تفرق زمانی صورت می‌گیرد که  $n\lambda = 2d\sin\theta$  باشد، یعنی قانون برگ صدق کند. برای تجزیه یک بلور و پی بردن به ساختار آن احتیاج به معادلات و محاسبات بیشتری است که در این مقاله بدان اشاره نمی‌شود. پس از آشنایی با ماهیت اشعه ایکس و پدیده تفرق می‌توان به بررسی کاربردهای آن در مطالعه ساختار پلیمرها پرداخت.

### روشهای تجربی

به طور کلی توجه دقیق به انتخاب دستگاه و روش استفاده از آن، تفسیر تفرق به دست آمده را آسان می‌کند. تصمیم‌گیری درست درباره نوع تفرق به دست آمده بستگی به دانش و اطلاعات دست یافتنی از آن تفرق خاص دارد. انتخاب مناسب دستگاههای موجود و پارامترهای مربوط به اشعه ایکس مانند طول موج، ولتاژ، جریان و غیره، و روشهای تجربی دستگاهی نیز نیاز به دانشی کافی دارد. همچنین آگاهی به موقعیت نمونه (از لحاظ ابعاد، ویژگیهای شیمیایی، تعادل فیزیکی و کمیت و غیره) و



شکل ۸ - الف: تقاطع سلول واحد با صفحه (hkl [1])

ب: رابطه بین صفحات (hkl) و بردار تفرق b

اطلاعات حاصل از روشهای دیگر غیر از اشعه ایکس نیز می توانند در بررسی مؤثر باشد.

هدف از مطالعه تفرق اشعه ایکس یافتن یک یا چند متغیر از سه متغیر اساسی است. این سه متغیر اساسی فرضیه مطالعات تفرق اشعه ایکس را تشکیل می دهند و به قرار زیرند:

۱ - پیدا کردن جهت تفرق اشعه ایکس که برای این منظور اندازه گیری میزان جهت گیری نمونه و نقطه مشاهده (observation point) نسبت به اشعه ایکس تاییده الزامی است.

۲ - مشخصات الگوی تفرق (نقاط، خطوط یا قوسهای تیز، پهن یا هاله های پهن)

۳ - شدت تفرق در جهات مختلف (در مورد یک الگوی پیوسته توزیع شدت در الگو) اهمیت این یافته ها و دقتی که به کار گرفته می شود بستگی به هدف تجزیه دارد و حتی در حین بررسی، گاهی نتایج به دست آمده از تفرق اشعه ایکس زیر سؤال می رود و احتیاج به تفسیر اولیه دارد.

برای یافتن سه متغیر مذکور، دستگاههای متعدد قابل استفاده وجود دارند که به قرار زیرند:

۱ - دوربین دورانی (چرخشی) بلوری (Rotating (Oscillating) Crystal Cameras)

۲ - دوربینهای وایسبرگ (Weissenberg Cameras)

۳ - دوربینهای تقدیمی (Precession Cameras)

۴ - دوربین دی بای شرر (Debye - Scherrer Cameras)

۵ - دوربین گی نیر (Guinier Cameras)

۶ - دوربین ریز پرتو (Microbeam Cameras)

۷ - تفرق سنج اشعه ایکس (X-ray Diffractometer) برای پودرها

۸ - تفرق سنج تک بلور (Single Crystal Diffractometer) که شامل

تفرق سنجهای زیر می شود:

الف - تفرق سنج چهار دایروی (Four - Circle Diffractometer)

ب - تفرق سنج هم شیبی (Equi - Inclination Diffractometer)

ج - تفرق سنج خطی (Linear Diffractometer)

۹ - وسایل مخصوص برای اندازه گیری پراکندگی زوایای

کوچک (Small angle scattering)

بررسی و روش کار کردن و اطلاعات حاصل از هر یک از موارد بالا در محدوده این مقاله نیست و غیر از چند مورد بالا که در شناسایی مواد و تجزیه کمی و کیفی از آنها استفاده می شود، موارد دیگری نیز وجود دارند و علاقه مندان به کارگیری تکنیک تفرق اشعه ایکس، به منابع رجوع داده می شوند.

از دستگاههای تفرق اشعه ایکس و دوربینهای مختلف، برای مقاصد خاصی استفاده می شود که در جدول شماره ۲ کاربرد آنها برای پلیمرها ارائه شده است.

حروف موجود در جدول شماره ۲ و توضیح آنها:

PR = دوربین تقدیمی

SA = پراکندگی زاویه کوچک

D = تفرق سنج اشعه ایکس

SD = تفرق سنج تک بلور اشعه ایکس

ASD = تفرق سنج خودکار تک بلور اشعه ایکس

LF = دوربین لوته - فیلم تخت، فیلم استوانه ای (Laue Camera - flat film, cylindrical film)

P = دوربین پودری (Powder Camera) G = دوربین گی نیر

RO = دوربین بلور دورانی یا چرخشی

W = دوربین وایسبرگ

برداشتن به تمام موارد فوق و طرز استفاده از کلیه دستگاهها به بحثی طولانی نیاز دارد و در اینجا تنها یکی از کاربردهای اشعه ایکس برای یافتن جهت گیری با استفاده از اشکال قطبی مورد بررسی قرار می گیرد.

جهت گیری بلورچه ها و تفرق اشعه ایکس

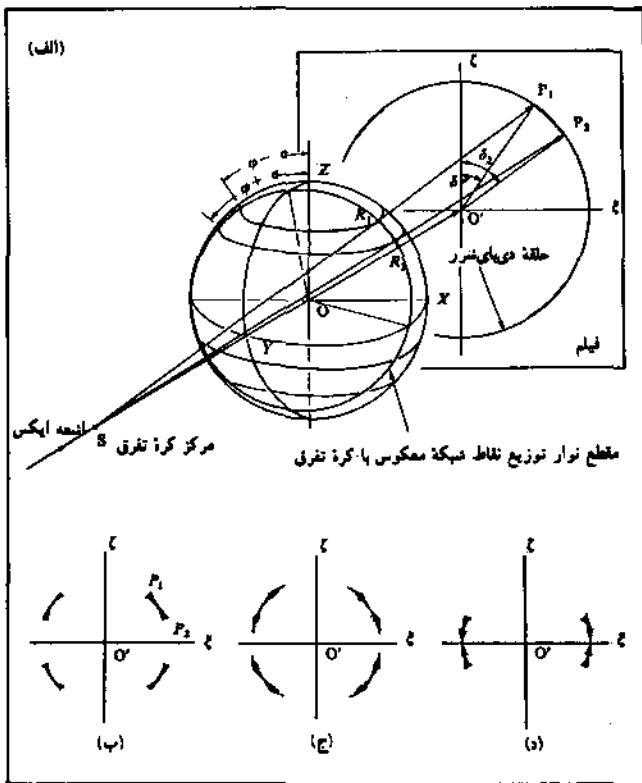
جهت گیری بلورچه ها معمولاً به صورتی است که تمام محورهای C در یک امتداد قرار می گیرند در حالی که امتداد دو محور دیگر به صورتی یکنواخت در اطراف امتداد محور C توزیع می شوند و علاوه بر آن تمام امتدادهای محورهای C به صورت یکنواخت، زاویه ثابت  $\phi$  را با یک محور مرجع (مثلاً جهت کشش) به نام OZ در نمونه می سازند (شکل ۱۰). نقطه O در نمونه را به عنوان مبدأ فرض کنید و تمام مبدأهای بلورچه ها را به این نقطه انتقال دهید. نقاط شبکه معکوس R که متعلق به سری دلخواهی از صفحات (hkl) در بلورچه ها هستند (زاویه  $\sigma$  زاویه OR با محور C و فاصله R از مبدأ  $OR = r = 1/d_{(hkl)}$  است)، دایره ای تشکیل می دهند که به نام دایره نقطه ای شبکه معکوس نامیده می شود و محورهای C از مرکز آن دایره عبور می کنند (شکل ۱۰ - ب). چون محورهای C متعلق به بلورچه ها به طور یکنواخت در اطراف امتداد ثابت OZ نمونه و با زاویه  $\phi$  نسبت به OZ توزیع شده اند، با چرخش دایره کوچک، که توسط نقاط شبکه معکوس R ترسیم می شود، حول OZ نواری تولید می گردد که به نام نوار توزیع نقاط شبکه معکوس شناخته می شود. نواری متناظر با صفحات (hkl) نیز وجود دارد که با نوار قبلی آرایشی متقارن حول محور Z تشکیل می دهد. (شکل ۱۰ - ج)

اگر اشعه ایکس در امتداد YO بر نمونه تابیده شود نقاط شبکه معکوس واقع بر مقطع نوار توزیع با کرة تفرق، یعنی واقع بر قوس  $R_p$  در شکل ۱۱، منجر به تفرق می شوند.

قوس تفرق  $P_p$ ، متناظر با قوس  $R_p$  می تواند بر یک فیلم تخت (flat film) که عمود بر اشعه ایکس تابیده قرار گرفته است، ظاهر شود. به دلیل آرایش متقارن نوارهای توزیع شبکه معکوس در طول محورهای X و

تجزیه دقیق	تجزیه مقدماتی	هدف از تجزیه
P, G, D, ASD و برای پلیمرها W, RO و غیره	LF, LC, RO, P	۱ - شناسایی
W, PR, SD, ASD	LC, RO برای پلیمرها	۲ - تعیین ناپتهای سلول واحد پلورها (ناپتهای شبکه، جرم مخصوص پلور، تعداد واحدهای فرمولی در سلول، آنتیپس دار کردن تفرقها، گروه فضایی)
W, PR, D, SD, ASD	LC, RO، ریزبرتوی LF	۳ - تجزیه ساختار پلورها و مولکولها
W, PR, SD, ASD	LF, LC, RO و ریزبرتوی LF	۴ - اندازه گیری میزان جهت گیری در نمونههای چندپلوری (پلیمرها، فلزات و غیره)
W, D, SD, ASD	LC, RO	۵ - اندازه گیری کوجه پلوریتی
PR, W, D, SD, ASD	LC, RO	۶ - بررسی نواحی پلورها (کامل تجزیه پاراکریستالها)
W, PR, D و غیره	LF, LC, RO و غیره	۷ - برآورد اندازه و شکل پلوریتها (زوایای بزرگتر)
W, D و غیره	LC, RO	۸ - بررسی جهت گیری زنجیرههای مولکولی در مناطق بی شکل، تعیین فاصله متوسط بین زنجیرهها
W, D و غیره	LC, RO	۹ - تعیین توابع توزیع شعاعی جرم مخصوص برای مواد و مایعات بی شکل ایزوتروپ
SA	SA	۱۰ - بررسی ساختاری دقیق و ریز مجموعههای پلورجههای پلیمری در پلیمرهای با وزن مولکولی بالا (تعیین اشکال و اندازههای مناطق پلوری و بی شکل؛ پورههای بلند برای امتدادهای نصف النهاری و استوایی و امواج آنها؛ اختلافات جرم مخصوص قسمتهای پلوری و بی شکل؛ شکل و اندازه ضایعات؛ توزیع و اندازه ذرات رنگدانهها، نرم کنندهها و غیره.)
SA شکاف کوچک	SA	۱۱ - تعیین شکل و اندازه ضایعات کلونیدی در تمام انواع سیستمهای کلونیدی جامد ضایعات.
SA شکاف کوچک	SA	۱۲ - بررسی ساختار درشت مولکولها در پلیمرهای مایع با وزن مولکولی بالا





شکل ۱۱ - جهت گیری ماریچی [۱]

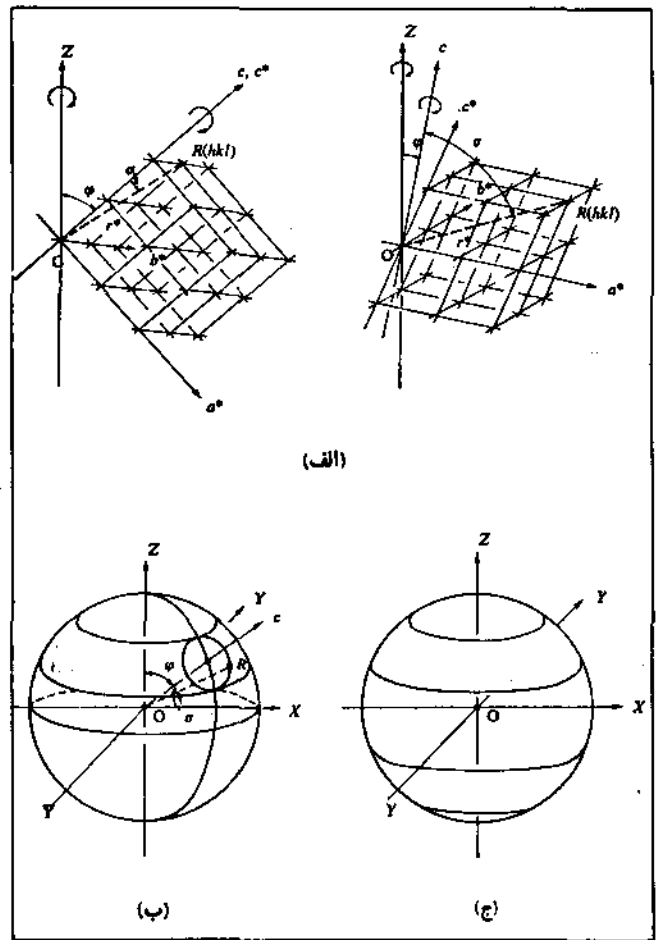
(الف) رابطه هندسی بین توزیع نقاط شبکه و الگوی تفرق

(ب) شکل الگوی تفرق حاصل از نمونه‌ای با جهت گیری ایده‌آل

(ج) شکل کلی الگوی تفرق به صورتی که واقعاً مشاهده می‌شود.

(د) شکل الگوی تفرق حاصل از نمونه‌ای با جهت گیری ایده‌آل، به صورتی که  $\phi + \sigma > 90^\circ$  باشد (شکل ۱۲) و نوارهای توزیع همپوشانی کنند.

شکل نوارهای توزیع نقاط شبکه معکوس و همپوشانی الگوهای تفرق بستگی به رابطه بین  $\phi$  و  $\sigma$  دارد. چهار قوس ممکن است به صورت دو به دو متصل شوند و دو قوس حاصل شود که یا محور  $\xi$  یا محور  $\zeta$  را قطع کند. همچنین ممکن است هر چهار قوس به یکدیگر متصل شوند و دایره‌ای کامل بسازند. انواع گوناگون توزیع نقاط شبکه معکوس و الگوهای تفرق در شکل‌های ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ نمایش داده شده‌اند. در عمل، میزان جهت‌گیری بلورچهما در یک نمونه، هرگز با مقدار ثابت  $\phi$  تطبیق نمی‌کند. همواره بعضی از بلورچهما دارای جهت‌گیری‌هایی با زوایایی مختلف خواهند بود؛ هرچه انحراف یک زاویه مشخص از زاویه  $\phi$ ، یعنی  $\delta\phi$ ، بزرگتر باشد، تعداد بلورچمهایی که در این



شکل ۱۰ - جهت گیری بلورچه، شبکه معکوس و نوارهای توزیع نقاط شبکه معکوس [۱]

(الف) جهت‌گیری شبکه معکوس متناظر با جهت‌گیری بلورچهما، جب: مکعب مستطیلی، راست: تری کلینیک.  
(ب) نوار توزیع برای نقطه دلخواه شبکه معکوس،  $R$ .  
(ج) آرایش متقارن نوارهای توزیع حول محور  $Z$ .

$Z$ ، چهار قوس تفرق به دست می‌آیند که به طور متقارن نسبت به محورهای  $\xi$  و  $\zeta$  واقع بر فیلم، آرایش یافته‌اند.

در شکل ۱۰ - ب توزیع نقاط شبکه معکوس مانند  $R$ ، حول محور  $C$  ثابت است اما چون خود این محور می‌چرخد، توزیع جرم مخصوص بر نوار توزیع نقاط شبکه معکوس، در لیمه‌های بالایی و پایینی نوار بیشترین تراکم، و در طول مسیر مرکز  $O$  کمترین تراکم را داراست. همین‌طور توزیع شدت در طول قوس تفرق  $P_1P_2$  به نحوی است که در دو انتهای آن بیشترین و در مرکز آن، کمترین شدت موجود است. دو انتهای قوس تفرق  $P_1P_2$  توسط رابطه زیر مشخص می‌شوند (شکل ۱۱ - الف)

$$\cos \delta_\phi = \cos(\phi - \sigma) / \cos \theta \quad \cos \delta_\psi = \cos(\phi + \sigma) / \cos \theta$$

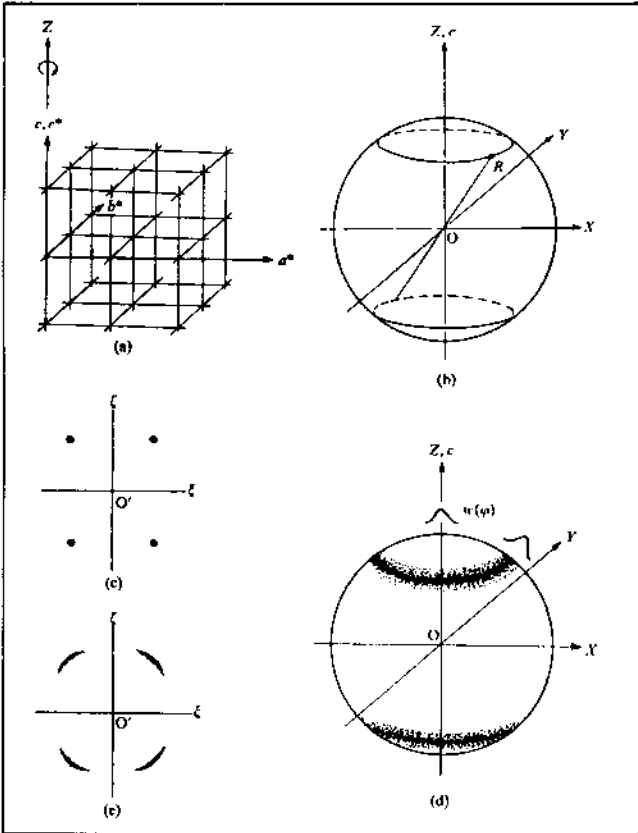
زاویه مشخص جهت گیری کرده اند کمتر است. (شکل‌های ۱۳-د و ۱۳-ه). مثالهایی از انواع الگوهای تفرق که تحت این شرایط بدست آمده اند در شکل‌های ۱۱، ۱۳، ۱۵ نشان داده شده اند.  
انواع جهت گیری

جهت گیری بلورچهما به دو نوع تقسیم می شود که عبارت‌اند از: تک محوری و دو محوری. جهت گیری تک محوری شامل ساختار خطی ساده (که در آن  $\varphi = 0$  است)، ساختار لیفی ماریچ ( $0 < \varphi < 90^\circ$ ) و ساختار لیفی حلقه‌ای ( $\varphi = 90^\circ$ ) است. انواع مخصوص دیگری بین این سه مورد شناسایی گردیده اند.  
استفاده از اشکال قطبی

اشکال قطبی، تصاویر استریوگرافی نمایانگر تراکم قطبهای بلورشناسی صفحاتی معین، به صورت تابعی از جهت گیری هستند؛ بنابراین روشی خوب برای نمایش جهت گیری فراهم می آورند. قطب، نقطه تقاطع خط عمود بر یک صفحه بلور با سطح کره ای است که بلور در مرکز آن قرار دارد. اگر شعاع کره  $r^*$  و اندازه آن  $r^* = 1/d_{hkl}$  باشد، قطب منطبق بر نقطه شبکه معکوس این صفحه می شود، و تراکم قطبها بر سطح کره، نمایانگر توزیع تراکم نقاط شبکه معکوس خواهد بود.

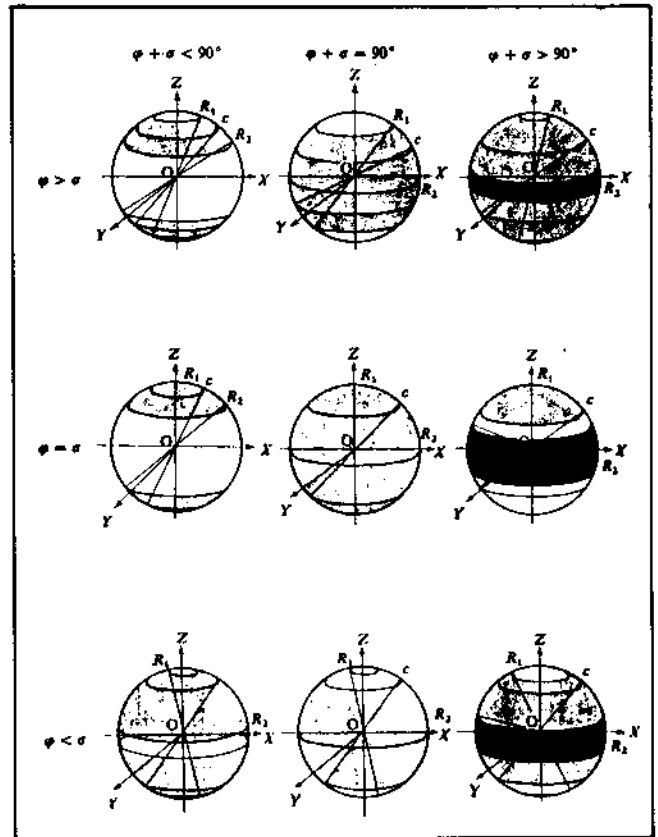
اگر جهت گیری بلورچهما در تمام مسیرها باشند، قطبها روی تمام تصاویر خواهند بود. از طرف دیگر، اگر جهت گیری همه جا نباشد، قطبها در مناطقی که جهت گیری وجود دارد متمرکز خواهند شد در حالی که بقیه مناطق کاملاً خالی خواهند ماند.

شکل ۱۵ اشکال قطبی برای صفحات (۰۰۱) و  $(hk0)$  را نشان می دهد که شامل محور C برای جهت گیریهای متفاوت هستند. با مقایسه نتایج تجربی با این اشکال می توان نوع جهت گیری را مشخص کرد. درجه جهت گیری را می توان از میزان تراکم قطبها نیز بدست آورد.  
بررسی جهت گیری و اشکال قطبی و نحوه استفاده از آنها در این مقاله، به علت اهمیتی است که در مقاله بعدی با عنوان «اثر شرایط فراروش بر خواص فیلمهای دمیده شده پلی اتیلنی»، به این مسایل داده شده است. مقاله مذکور در شماره بعدی به چاپ خواهد رسید.

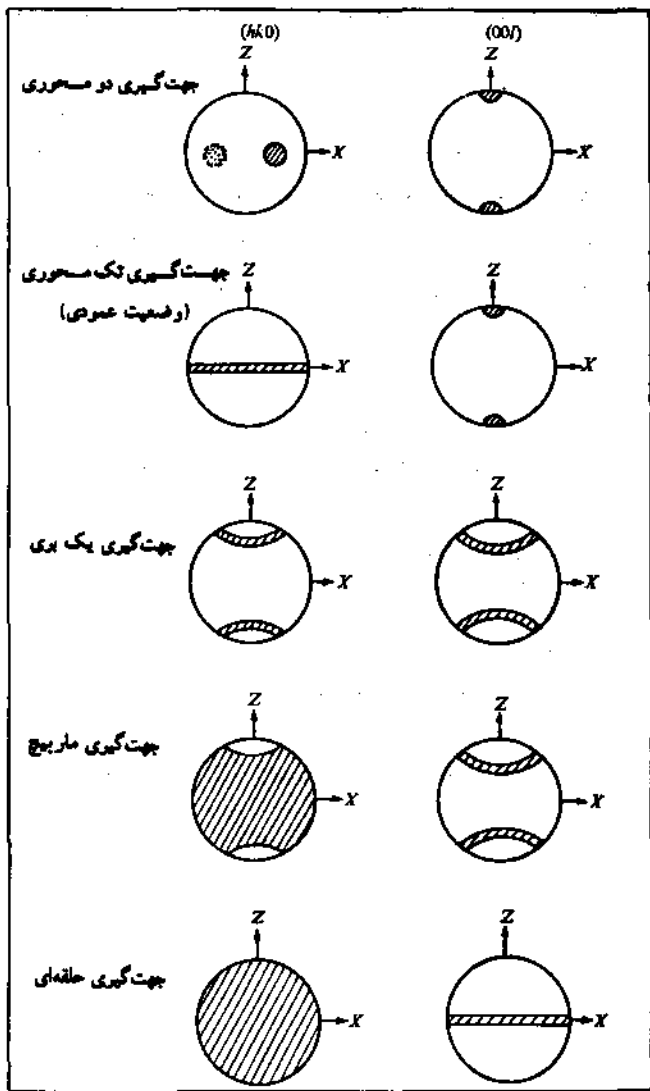


شکل ۱۳ - جهت گیری تک محوری، توزیع نقاط شبکه معکوس و الگوی تفرق حاصل [1]

- الف) جهت گیری نسبت به محور لیف Z (حالت ایده آل،  $\varphi = 0$ )
- ب) توزیع برای یک نقطه شبکه معکوس به نام R که نمایانگر اثر انحرافات کوچک  $W(\varphi)$  از  $\varphi = 0$  است.
- ج) تفرق حاصل از نمونه ای ایده آل
- د) توزیع برای یک نقطه شبکه معکوس به نام R که نمایانگر اثر انحرافات کوچک در مسیر محور C است.
- ه) تفرق حاصل از نمونه ای واقعی با بلورچهمایی که به صورت غیر کامل همسوز شده اند



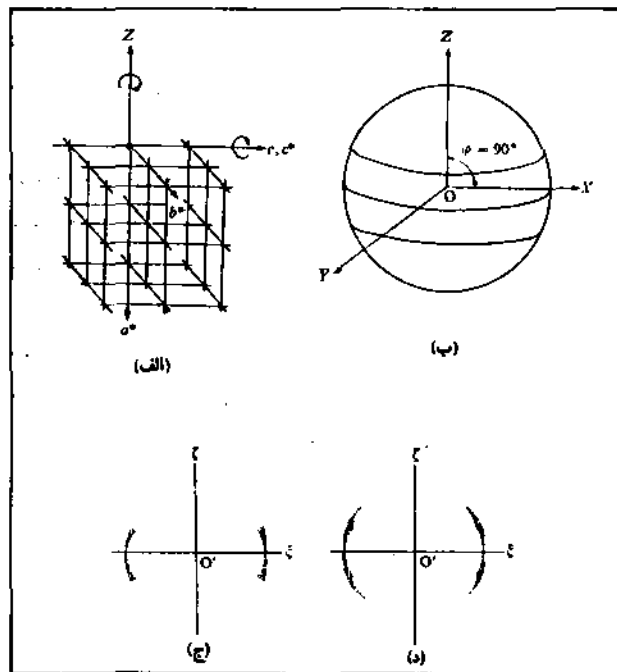
شکل ۱۴ - شکل‌های گوناگون توزیع نقاط شبکه معکوس برای جهت گیری ماریچ، همان طور که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نمایش داده شده،  $\varphi$  زاویه ماریچ است (یعنی شیب محور C نسبت به محور لیف) و  $\sigma$  زاویه بین بردار شبکه و محور C است



شکل ۱۵ - اشکال قطعی برای جهت گیری‌های مختلف [1]

جهت Z به صورتی در نظر گرفته شده است که موازی با جهت کشش یا پیچش باشد.  
در حالت اخیر، جهت X موازی با سطح پیچیده شده و عمود بر جهت پیچش است.

با تشکر از زحمات خانم آزاده قاسمی که در تهیه این مقاله اینجانب را همراهی فرموده‌اند.



شکل ۱۴ - جهت گیری حلقه‌ای، توزیع نقاط شبکه معکوس

و الگوی تفرق حاصل [1]

(الف) جهت گیری نسبت به محور لینی Z (حالت ایدئال،  $\phi = 90^\circ$ )

(ب) توزیع نقاط شبکه معکوس

(ج) تفرق حاصل از نمونه‌ای ایدئال

(د) تفرق حاصل از نمونه‌ای واقعی

## REFERENCES

- [1] - Masao Kakodo, and Nobutami Kasai, "X - ray Diffraction by Polymers", KODANSA LTD and ELSIEVER publishing co., 1972.
- [2] - "International Tables for X - ray Crystallography", Voll, Kynoch press, 1969.
- [3] - M - Laridgani, "Elements of X - Ray Diffraction", Tehran Uni. Pub, 1974.
- [4] - Leroy. Alexander, "X - Ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley & Sons Pub., 1969.
- [5] - F. C. Phillips, "An Introduction to Crystallography" 4 th Edition, Oliver & Boyd Pub., 1971.
- [6] - F. Donald Bloss, "Crystallography and Crystall Chemistry", Reincharts & Winston Inc. Pub., 1971.
- [7] - Lawrence H. Van Vlack, "Elements of Materials Science", Second Ed., Addison - Weseley Pub., 1964.