

РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ

У. Л. Брэгг, Манчестер *

В 1932 г. исполнилось 20 лет со времени открытия интерференции рентгеновых лучей Лауэ, Фридрихом и Книппингом. Непосредственно вслед за открытием это явление было применено У. Г. Брэггом и его сыном У. Л. Брэггом к анализу структуры кристаллов. Выдающиеся успехи, сделанные с тех пор рентгеновским анализом, развившимся в самостоятельную дисциплину огромного научного и практического значения, общеизвестны. Помещаемая ниже статья, любезно присланная проф. У. Г. Брэггом для нашего журнала, представляет особенный интерес, так как автор ее не только является одним из главных участников открытия рентгеновского анализа, но и с тех пор неизменно продолжает играть руководящую роль в развитии и применении методов анализа структуры вещества при помощи рентгеновых лучей.

Редакция

1. Исследование структуры кристаллов представляет собой гораздо более важную отрасль науки, чем это могло бы показаться на первый взгляд, ибо кристаллическое состояние свойственно практически каждой форме твердого вещества. Мы можем даже пойти дальше и сказать, что всякое строгое определение твердого состояния связано с понятием кристаллической структуры. Земная кора состоит из смеси кристаллов различного рода, которые могут быть очень малыми и перепутанными друг с другом, но тем не менее должны принадлежать к типам, которые доступны определению и которые трудами минералогов классифицированы теперь в стройную систему. Кристаллическое состояние является здесь настолько универсальным, что минералогия всегда была в тесном родстве с кристаллографией, которая в прошлом почти совершенно игнорировалась другими отраслями науки. Когда мы химическим способом готовим какое-либо чистое вещество, органическое или неорганическое, то получаемый продукт, если он не является жидкостью или газом, почти во всех случаях будет

* Перевод с авторской рукописи Н. А. Шишкова.

кристаллическим. Все металлы и сплавы построены из конгломерата кристалликов, имеющих самую разнообразную ориентацию, которую и можно обнаружить путем полировки и вытравливания поверхности. Металлы имеют свойства, настолько отличные от свойств других тел, что вполне уместными были бы споры о том, относить ли их к классу твердых тел или рассматривать категорию металлов совершенно отдельно. Сходство металлов с настоящими твердыми телами заключается скорее в том, что они представляют собой конгломерат, а не в том, что свойства, сходные со свойствами твердых тел, обнаруживаются у монокристаллов металлов. Как те, так и другие характеризуются кристаллическим строением. Даже те вещества, которые представляют собою продукт органических процессов, имеют упорядоченное расположение в их атомной структуре, которая поэтому напоминает кристалл. В качестве ярких примеров можно привести целлюлозу из растительного царства и кератин из животного царства, который является основой в таких веществах, как рог, шерсть, волос. Такие вещества могут приобретать большую прочность при включении в них неорганического кристаллического вещества, как, например, раковины, зубы и кость. Таким образом мы можем сказать, что изучение твердого состояния в действительности представляет собой изучение кристаллического или упорядоченного расположения.

Под кристаллом обычно подразумевают правильно построенное твердое тело, ограниченное плоскими гранями, встречающимися под острыми углами. Но основным свойством кристалла является правильная решетка, в которую располагаются атомы. Внешняя форма представляет собой лишь проявление этой внутренней решетки, так что даже малая частичка такого вещества, имеющая неправильные ограничения, является настоящим кристаллом, как и тело обладающее совершенной геометрической формой.

2. Кристаллическая форма является столь универсальной потому, что она соответствует состоянию с меньшей потенциальной энергией по сравнению с неправильным расположением. Когда молекулы раствора или расплавленного вещества сходятся вместе, чтоб образовать твердое тело, то в случае возникновения правильного расположения освобождается наибольшее количество потенциальной энергии, благодаря чему такая форма будет наиболее устойчивой. Молекула, приближающаяся к грани растущего кристалла, захватывается более прочно в том случае, когда она присоединяется к уже существующей решетке. Случаи, где жидкость переходит в аморфную форму, соответствуют образованию сильных связей между соседними молекулами жидкости до достижения твердого состояния.

Например, в расплавленном кварце кислород оказывает сильное притяжение на два атома кремния, а кремний на четыре атома кислорода, причем соответствующие временные связи должны постоянно образовываться и нарушаться пока кварц расплавлен. По мере охлаждения жидкости, эти связи начинают иметь более продолжительное существование, причем жидкость переходит через очень вязкое состояние и становится, наконец, аморфным кварцевым стеклом. Существовавшие в ней неправильности строения переходят в застывшее состояние прежде, чем им удастся принять правильный вид. То же самое, вообще говоря, происходит и в случае стекла, причем только после продолжительного промежутка времени атомы получают возможность принять правильное расположение, что соответствует „выветриванию“ стекла. Перлы буры, быстро замороженная вода, аморфный сахар представляют собой другие случаи такого преждевременного неправильного образования связей. С другой стороны, во многих случаях молекулы или атомы перегруппировываются до тех пор, пока, наконец, они не попадают в наиболее удобное для них положение, т. е. пока не произойдет образования кристалла.

3. Существование правильного расположения в кристалле признавалось с давних пор, так как сама внешняя форма кристалла выдает его тайну. Всякая правильная решетка трех измерений имеет свои единицы расположенными таким образом, что они находятся в плоских слоях, причем грани кристалла всегда соответствуют наиболее простым из этих слоев. Для иллюстрации этого можно взять стороны пирамиды, в которую располагаются шары при наложении их слоями друг на друга. Число путей, каковыми могут быть построены симметрические решетки этого рода, представляют собой чисто геометрический вопрос, почему он и был решен за много лет до того, как стали известны действительные кристаллические структуры. Знаменитый русский кристаллограф Федоров вместо с Шенфлисом в Германии и Барлоу в Англии были пионерами в этой области исследования. Так как все кристаллы имеют симметрию тех или иных типов, которые были определены этими исследователями, то это и можно считать доказательством правильности построенной ими теории.

Однако действительное расположение атомов было найдено только тогда, когда Лауэ положил начало развитию новой ветви науки своим открытием дифракции рентгеновских лучей в 1911 г. В этом открытии весьма важную роль сыграла докторская диссертация Эвальда, который в области рентгеновской кристаллографии всегда являлся выдающимся работником. В качестве объекта своих исследований

Эвальд выбрал действие кристаллической среды на свет, причем для решения этой задачи он рассматривал рассеяние света правильно расположенными точками—атомами вместо того, чтоб толковать эту среду, как континуум. История гласит далее, что Лауэ, рассматривая эти тезисы, задался вопросом о том, каков был бы эффект, если бы волны были короче, чем межатомные расстояния, а не длиннее, как это имеет место в случае световых волн. В это время считалось, что длины волн рентгеновских лучей должны лежать в этой очень короткой области, т. е. иметь порядок величины 10^{-8} см, и поэтому Лауэ предложил попытаться получить дифракцию рентгеновских лучей кристаллом. Опыт, сделанный Фридрихом и Книппингом, блестяще подтвердил эти ожидания. Когда рентгеновский луч был пропущен через кристалл, то на фотографической пластинке получилась целая система правильно расположенных пятен, что, очевидно, и явилось следствием дифракции рентгеновских лучей внутренней решеткой кристалла. В истории науки известно не много таких случаев, где такой простой опыт открывал бы настолько огромное поле для исследования.

4. В то время, как Лауэ публиковал эти результаты, мой отец, Вильям Брэгг, был решительным сторонником той мысли, что γ -лучи, а значит и рентгеновские лучи имеют корпускулярную природу. Он пришел к этому взгляду на основании опытов с ионизацией газов рентгеновскими и γ -лучами, откуда он заключил, что эти лучи не ионизируют непосредственно, но производят в отдельных местах взрывы, в результате которых из атома происходит вылетание электрона или испускание „катодного луча“. Эти взрывы он приписывал столкновениям с атомами тех корпускул, которые и составляют γ -лучи и рентгеновские лучи. Непосредственные опыты, вроде опытов Вильсона с туманной камерой, показывают, что ионизация действительно вызывается только катодными лучами. Но надо сказать, что в то время только такого представления и можно было придерживаться, тем более, что оно усиленно разрабатывалось во многих местах. Взгляды моего отца давали количественное объяснение явлению, так что логические рассуждения, основанные на известных фактах, и заставляли его придерживаться этой крайности.

Полученные Лауэ результаты, повидимому, противоречат этому взгляду, решительно говоря за то, что рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны. В это время я как раз только что закончил свое университетское образование и, конечно, был решительным сторонником взглядов моего отца. Я занялся изучением картин Лауэ и некоторыми опытами с целью определить, не могут

ли эти диаграммы быть объяснены такой теорией рентгеновских лучей, согласно которой корпускулы или катодные лучи пролетают свободные места между атомами в кристаллической структуре. Конечно, вскоре же стало ясно, что объяснение этого эффекта дифракцией, которое было сделано Лауэ, следует считать правильным, но мне удалось установить, что эффект получается гораздо более простым, чем его представлял себе Лауэ, и что при помощи такого эффекта можно определять расположение атомов в кристалле.

Этот вопрос обстоял в то время примерно так. Лауэ получил фотографии дифракции с кубическим кристаллом цинковой обманки ZnS , причем ему удалось показать, что положение пятен на фотографической пластинке находится в согласии с расположением рассеивающих центров по узлам кубической решетки. Если представить себе кубики сложенными вместе так, чтобы атомы или молекулы были размещены по углам кубиков, то это и будет соответствовать тому расположению, которое рассматривал Лауэ. Однако такое расположение должно было дать гораздо больше пятен, чем это было в действительности на фотографии. Лауэ предположил, что эта ограниченность картины получается благодаря существованию только немногих длин волн или линий в рентгеновском спектре, так как можно показать, что условия для интерференции определяют не только направление диффрактирующего луча, но также и длину волны, которая может диффрактироваться. С другой точки зрения, я представил себе, что луч состоит из нерегулярных импульсов, радиации, что эквивалентно представлению, что луч состоит из всех длин волн, заключающихся в широком интервале, подобно „белому свету“ в оптике. Такие импульсы отражаются слоями атомов в кристаллической структуре, а отраженные лучи и образуют картину Лауэ. В различных путях для рассмотрения явлений дифракции нет существенной разницы, так что можно придерживаться более удобного представления об отражении. Существенное различие в наших толкованиях заключалось в том, что особенности дифракционной картины Лауэ приписывал структуре радиации (группы монохроматических волн), между тем как мне удалось показать, что эти особенности вызываются структурой самого кристалла. Если диффрактирующие центры в структуре цинковой обманки размещены как по углам куба, так и в центрах его граней, а не только по одним углам куба, то главные черты дифракционной картины вполне объясняются. Вильям Попп в Кэмбридже, который вместе с Барлоу предложил теории строения кристаллов, посоветовал мне изучить картины Лауэ, получающиеся в случае $NaCl$ KCl . Эти картины оказались доступными совершенному объяснению.

и, кроме того, повели к первому анализу атомного расположения, показанного на рис. 1.

Толкование этой проблемы на основе отражения ведет к следующему закону. Когда рентгеновский луч падает на слой атомов, расположенных в некоторой плоскости, то дифрагированные волны образуют фронт отраженной волны в согласии с хорошо известным принципом Гюйгенса. Атомы кристалла располагаются группами параллельных слоев, которые могут быть проведены бесконечным числом путей в самых разнообразных направлениях решетки. Рассмотрим отражение одной из этих групп слоев, которые расположены на расстоянии d друг от друга. Если угол падения луча на такой слой будет θ , то разность хода для волн, отраженных от двух последовательных слоев, будет

$2d \sin \theta$, что следует из хорошо известного закона оптики. Поэтому для длины волны λ отражение будет происходить при условии

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Обратно, если мы рассматриваем рентгеновские волны как импульсы, то слои будут отражать поток таких импульсов с расстоянием $2d \sin \theta$. Этот поток может быть разложен по теореме Фурье на компоненты, длины волн которых равны:

$$2d \sin \theta; \frac{1}{2}(2d \sin \theta); \frac{1}{3}(2d \sin \theta) \text{ и т. д.}$$

Мы можем считать, что кристалл либо отбирает эти длины

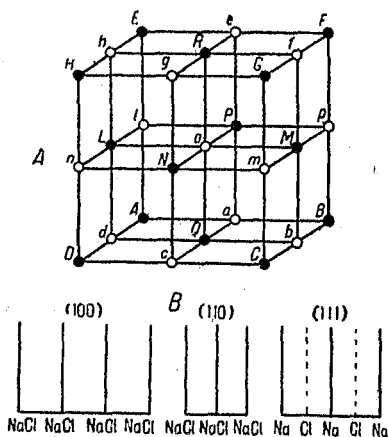


Рис. 1.

волн из некоторого интервала падающих „белых“ рентгеновских лучей, либо производит монохроматические потоки от ряда неправильных импульсов точно так же, как и в соответствующей оптической проблеме решетки. Всякая грань кристалла параллельна некоторой группе кристаллических плоскостей, а поэтому она и может использоваться для „отражения“ рентгеновских лучей, как мне экспериментально удалось показать.

5. Моим отцом были проделаны опыты, для того чтобы выяснить, действительно ли те лучи, которые дают картину Лауэ и которые, очевидно, являются электромагнитными волнами, представляют собой рентгеновские лучи, а не какое-либо сопутствующее излучение. Он отражал рентгеновский луч от кристаллической грани и измерял интенсивность отраженного луча при помощи ионизационной камеры

(ионизационный спектрометр). При этом производились измерения адсорбции помещаемыми на пути луча различными экранами. Оказалось, что отраженная радиация во всех отношениях сходна с исходной рентгеновской радиацией.

Во время этих опытов, когда подвергалась измерению радиация, отраженная под различными углами, употреблялась трубка с платиновым антикатодом. Оказалось, что отраженные волны состоят как из сплошной полосы „общего“ рентгеновского излучения, аналогичного белому свету, и из трех отчетливых монохроматических линий. Последние были сразу же определены при помощи абсорбционных измерений, причем оказалось, что они представляют собой характеристическое *L*-излучение платины. Далее, были взяты трубки с никелевым, серебряным, радиевым и палладиевым антикатадами. В каждом из этих случаев появлялась пара рентгеновских спектральных линий, соответствующих характеристическому *K*-излучению. Это и были первые анализы рентгеновских спектров. Мозели и Дарвин также пытались обнаружить этот эффект, но вследствие конструкции их аппарата, в котором они употребляли слишком узкие щели, им не удалось найти эти пики характеристической радиации. В дальнейшем Мозели развил это новое открытие, причем благодаря его блестящей технике в конструировании рентгеновской трубки с большим числом смежных антикатодов, ему удалось найти соотношение между рентгеновскими спектрами элементов и открыть связь между числом электронов и порядковым номером.

Эти оригинальные опыты послужили основой для двух громадных областей науки, рост которой начался с открытия Лауэ. Одна из этих ветвей касается рентгеновских спектров. Изучение этих спектров весьма существенно с точки зрения понимания атомной структуры, так как оно позволяет получить знание об уровнях энергии прочно связанных электронов во внутренней части атома, между тем как оптические спектры возникают только за счет реакций во внешних, свободно связанных электронах. С другой стороны, излучение отражения монохроматической радиации различными гранями кристалла оказалось гораздо более могущественным методом анализа кристаллов, чем изучение фотографий Лауэ. Одним из первых анализов был анализ алмаза, превосходная кубическая структура которого характеризуется тем, что в ней каждый атом углерода симметрично окружен четырьмя другими атомами. Таким образом впервые было доказано существование тетраэдральных связей вокруг углеродного атома, о чем приходилось предполагать ранее на основании данных органической химии. Вскоре вслед за этим, в результате исследований, прово-

димых моим отцом вместе со мной, последовал также анализ и целого ряда других простых кристаллов.

6. Кристаллическая структура представляет собой решетку, составными частями которой являются атомы. Эти атомы могут быть различного рода, могут располагаться на различных расстояниях друг от друга, но мы всегда можем выделить в структуре „единицу решетки“. Последняя состоит из группы атомов, которые могут повторяться постоянно, подобно какой-либо части на рисунке обоев или на ткани, конечно, в данном случае не в двух, а в трех измерениях. Тяжелые атомы рассеивают рентгеновские лучи более эффективно, чем легкие атомы. Когда рентгеновский луч падает на такую решетку, то наблюдаются диффрактированные лучи. Задача рентгеновского анализа в том и состоит, чтобы определять расположение атомов при помощи наблюдения дифракционных эффектов. Здесь можно сделать три рода кратких указания относительно тех результатов, которые дают рентгеновские лучи.

Прежде всего они позволяют производить измерения масштаба повторяемости решетки или узнать то, что называется „размерами ячейки“. Этот процесс совершенно аналогичен калибровке оптической решетки при помощи известной длины волны. Расстояния между линиями в этой решетке могут быть измерены на основании наблюдаемого угла, под которым идет диффракция данной волны λ . Точно так же известная длина волны рентгеновских лучей может быть использована для измерения тех интервалов, через которые идет повторение кристаллической решетки в различных направлениях в пространстве. В этом случае геометрическая задача более сложна, но принцип ее тот же.

Далее, рентгеновские лучи позволяют определять симметрию кристалла. Дать краткую иллюстрацию этому вопросу было бы несколько труднее, но рис. 2 может до некоторой степени объяснить дело. Рис. 2,а и 2,б показывают два типа решетки, у которой правая и левая части симметричны. На рис. 2,а это имеет место потому, что единицы (которые могут иметь совершенно произвольную форму) отражаются в вертикальных линиях. На рис. 2,б не существует таких плоскостей отражения, но все же очевидно, что правая и левая части имеют совершенно одинаковый вид. Эта симметрия обусловлена „плоскостью скольжения“, которая отражает единицы и в то же самое время их перемещает. Если кристалл как целое имеет плоскость симметрии, то мы можем сделать заключение, что его решетка построена по типу одного из этих рисунков, но какого именно наперед сказать нельзя. Как раз рентгеновские лучи сразу же позволяют решить эту задачу.

Если луч отражается от тех плоскостей кристалла, которые соответствуют пунктирным линиям на рисунках, то найденные размеры ячейки будут составлять только половину истинного периода решетки в случае $2,б$ и, наоборот, они будут соответствовать полному периоду в случае $2,а$. В случае трехмерной решетки возможные типы симметрии становятся гораздо более сложными. Федоров первый изучил этот вопрос полностью, причем ему удалось показать, что существует 230 типов решеток трех измерений. На основании такого же принципа, который иллюстрирован здесь простым примером, рентгеновские лучи могут сказать, к какому из этих 230 типов принадлежит любой кристалл.

Наконец, рентгеновские лучи позволяют открывать строение самой элементарной ячейки, которая состоит из группы атомов. Достигается это на основании наблюдения интенсивностей дифрагированных лучей. Волны от атомов в этой ячейке интерферируют, усиливая друг друга в случае некоторых лучей и ослабляя в других случаях. Каждая атомная конфигурация даст свой определенный эффект. Путем различного рода догадок удается построить такую решетку, которая вполне объяснит наблюдаемые явления.

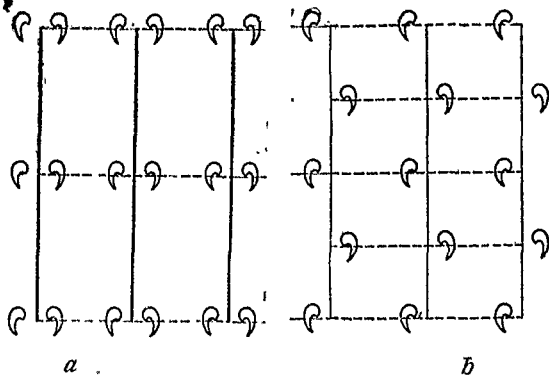


Рис. 2.

7. Рентгеновский анализ был разработан благодаря усилиям многих исследователей, но некоторые отдельные достижения особенно выдаются в истории его развития. На прежних стадиях развития для изучения брались большие монокристаллы, причем рентгеновские лучи отражались различными гранями как существующими в естественном виде, так и приготовляемыми искусственно. Однако оказывается не легким делом получить в виде больших кристаллов большинство простых веществ. Простейшие соединения, вообще говоря, существуют в виде конгломератов очень малых кристаллов, в то время как в виде больших образцов можно выращивать целый ряд комплексных тел, вроде железистосинеродистого калия, квасцов и т. д. Весьма большими успехами ознаменовалось сделанное одновременно Дебаем и Шеррером в Германии и Хэллом в Америке открытие „метода порошков“, который позволяет обходиться

и без однокристаллов. Монохроматический пучок рентгеновских лучей падает здесь на массу из растертого в порошок кристалла. Каждый тип дифракции требует некоторой определенной ориентации отражающего кристалла, но в общей массе мельчайших кристаллов некоторые из них всегда будут ориентированы таким образом, чтобы удовлетворялось это необходимое условие. Дифрагированные лучи выходят из порошка в виде ряда конических поверхностей, которые могут пересекать согнутую вокруг порошка фотографическую пленку и регистрироваться ею. Каждый кристаллический материал дает свою характеристическую фотографию порошка, при помощи которой и может производиться определение материала.

Одним из результатов применения этого нового метода явился общий пересмотр кристаллической структуры простых веществ, причем громадная заслуга в этом отношении принадлежит Гольдшмидту и его школе. Этот пересмотр повел к чрезвычайно большому росту наших знаний о силах, действующих между атомами в кристалле. Другим результатом явилось возникновение совершенно нового метода изучения металлов и сплавов. Когда получается целый ряд сплавов путем постепенного увеличения количеств металла *B* в металле *A*, то *B* сначала включается в кристаллическую решетку металла *A*. Этот процесс, вообще говоря, прекращается при некотором определенном процентном содержании, за чем следует появление новой „фазы“, которая имеет большее содержание *B*, чем предшествующий твердый раствор. Шлифовка и вытравливание поверхности металла показывают эти две фазы в виде двух родов кристаллов. По мере изменения состава от чистого металла *A* к чистому металлу *B* получается целый ряд фаз. Об этих последних раньше приходилось заключать на основании термических измерений и наблюдения картины после вытравливания. Рентгеновские же измерения позволяют определять каждую фазу как характеристическую кристаллическую структуру, так как каждая из них дает свойственный ей тип фотографии порошка, так что рентгеновский анализ оказывается наиболее сильным орудием исследования в металлургии. Однако мы можем не только определять каждую фазу с уверенностью, но можем также находить подобные же фазы в сплавах различных металлов и отсюда прежде всего черпать обобщения о структуре и свойствах сплавов. Эта работа пока еще только начинается, так как число различных сплавов чрезвычайно велико, но все же уже теперь в металлургию вписана новая глава. Техническое значение этой новой металлургии вряд ли может быть переоценено.

8. Вся описанная до сих пор работа относится к про-

стым кристаллам, так как даже структуры сплавов, вообще говоря, принадлежат к очень простому типу. Дальнейшим важным развитием анализа было применение его все к более и более сложным кристаллам, так что в настоящее время никакая структура не кажется настолько сложной, чтобы ее нельзя было изучать.

Одним из важнейших условий успеха явилась вспомогательная роль логических методов, при помощи которых можно определять симметрию кристалла. Как было указано выше, существует 230 различных типов симметрии. В прежних анализах, где приходилось иметь дело с простыми образцами, определение симметрии делалось непосредственно. Составление общих правил и разработка логической схемы для определения любой из 230 групп было сделано благодаря работам Ниггли в Германии, Уайкоффа в Америке и Астбэри и Ярдли в Англии. Если сначала измеряется элементарная ячейка кристалла и затем определяется, какой ряд характеристических для этой ячейки спектров отсутствует благодаря влиянию симметрии, то всякий кристалл может быть отнесен к одной из 230 групп. Таким путем мы получаем скелет плоскостей, осей и центров симметрии, которыми и определяется структура кристалла. Такое определение „пространственной группы“ симметрии, как теперь принято говорить, играет весьма существенную роль в анализе.

Начиная с 1924 г. я предпринял попытки распространить анализ на очень сложные структуры, характерные для множества кристаллов. В качестве материала были выбраны силикаты, которые представляют собой сложные неорганические соединения и которые встречаются в природе в виде хорошо развитых кристаллов. Техника рентгеновских измерений ионизационным спектрометром была усовершенствована, и нам удалось показать, что непосредственные измерения можно проводить с большим успехом на необыкновенно сложных атомных расположениях. Силикаты, которые представляют собой главную составную часть земной коры, удалось классифицировать в виде правильной схемы. Сложность кристалла выражается большим числом координат или „параметров“, требующихся для того, чтобы определить положения его атомов. Каменная соль (рис. 1), например, не имеет параметров, так как все атомы находятся в точности по углам куба. Прежние анализы производились только с кристаллами, имеющими один или может быть два параметра. Но силикаты имеют число параметров от 10 до 60, откуда и возникает потребность в разработке нового метода для их анализа.

По мере расширения наших знаний об этих неорганических структурах стали становиться более ясными и те

принципы, которыми определяется существование этих структур. Эти принципы были суммированы в очень важной статье Паулинга в 1928 г. Первые анализы были связаны с очень большим трудом, так как мы знали слишком мало о вероятном расположении атомов и должны были подвигаться вперед с большой осторожностью, останавливаясь на доказательствах каждого шага. Теперь ответы на задачи о структуре стали казаться невероятно простыми и очевидными, как это часто бывает и в других областях знания. Пользуясь принципами Паулинга, мы можем во многих случаях предсказать наперед природу структуры, дав некоторые намеки, например относительно пространственной группы, которая является основой структуры, после чего рентгеновские лучи требуются лишь для проверки точности нашей догадки относительно структуры или для того, чтобы решить, какая из нескольких догадок является правильной.

9. Во всех методах рентгеновского анализа приходится иметь дело с определением положений и интенсивностей дифрагированных лучей. Наиболее широко из них применяется метод вращающегося кристалла, предложенный Полани и Шибольдом. Малый кристалл помещается на пути монохроматического рентгеновского луча и подвергается при этом медленному вращению при помощи часового механизма вокруг оси, перпендикулярной к лучу. Во время такого вращения один ряд плоскостей за другим попадает в то положение, при котором происходит отражение падающего луча. Эти отраженные лучи регистрируются либо на фотографической пластинке, либо на пленке, согнутой в виде цилиндра вокруг оси вращения. Таким путем получается множество отражений, причем их интенсивности могут быть грубо оценены по интенсивностям пятен на пластинке или пленке. Такие грубые измерения достаточны для многих целей анализа, который при таких условиях не требует затраты большого времени.

Такой метод прилагался к анализу кристаллов чаще, чем другие методы. При этом для получения превосходных результатов можно довольствоваться очень малыми кусочками кристаллов, даже имеющими вес около 10^{-6} г.

10. Дальнейшее расширение рентгеновского анализа, обещающее дать результаты чрезвычайно большой важности, заключается в применении его к изучению структуры очень сложных органических молекул. Химические методы в прошлом сказали нам об атомном расположении органических молекул гораздо больше, чем в случае неорганических веществ. Органические молекулы, имеющие сильные внутренние связи, представляют собой прочные структуры. Если мы прибавим некоторую новую группу в

некоторой точке молекулы, то структура первоначальной части не особенно изменяется. Поэтому возникла стереохимия, основанная на представлении о четырех связях вокруг углеродного атома, направленных к вершинам тетраэдра, и о шестистороннем бензольном кольце. Рентгеновский анализ подтвердил правильность обоих этих представлений. Но существует много и таких сложных молекул, как стрихнин, о структуре которых пока приходится догадываться, поскольку это можно делать на основании данных химического анализа. При этом молекулу приходится разрушать и заниматься определением структуры ее обломков. Однако для собирания этих обломков в одно целое существуют различные пути. В таких случаях рентгеновский анализ часто и дает дополнительные значения, которые требуются для полного определения структуры. Хотя молекула и слишком сложна для непосредственного анализа, все же величина и форма пространства, занимаемого ею в кристаллической структуре, определяются непосредственно. Испытывая таким образом различные возможные структуры, можно найти такую модель молекулы, которая как раз и займет правильное пространство.

Другой успех выпал на долю исследования таких структур, как целлюлоза. На основании химических соображений Гавортс (Howorth) заключает, что целлюлоза представляет собой цепь связанных друг с другом колец глюкозы, что и было подтверждено работами Поляни, Марка и других. Эти цепи располагаются параллельно волокнам целлюлозы. Надо сказать, что целлюлоза имеет совершенно кристаллический характер по сравнению с шерстью, которая покрывает только очень размытые дифракционные эффекты. Тем не менее, изучение структуры шерсти привело Астбэри к очень интересным результатам. Удалось, например, показать, что механическое натяжение изменяет форму молекулы шерсти, волокна которой состоят из цепей аминокислот. Если эти волокна подвергать таким натяжениям и давать отдых, то можно наблюдать изменения полукристаллической структуры между двумя совершенно различными формами. Очевидно, что эти наблюдения имеют очень большое значение, так как шерсть близко примыкает к протенинам, которые входят в состав живого вещества.

В заключение следует сказать несколько слов о применении рентгеновского анализа, в частности, к решению технических проблем. Рентгеновские методы представляют собой новые средства для получения информации о телах, в знании свойств которых мы заинтересованы. В прошлом применялись только методы химического анализа и оптические наблюдения. Химический анализ идет по пути разрушения сложных веществ на элементы или более простые

группы и определения этих составных частей. Но если для получения необходимого знания исходное вещество приходится разрушать, то вместе с этим разрушением идет и уничтожение многих возможностей получить такое знание. Оптические наблюдения говорят нам о том, что может быть названо географией структуры вещества, но они слишком грубы для того, чтобы определять его атомный состав. Дополнением к этим методам и являются рентгеновские методы. Последние не требуют разрушения вещества, так что его атомное расположение определяется как раз в то время, когда оно полностью обнаруживает свои свойства.

Технологи, которые задаются целью усовершенствовать какие-либо процессы путем упогребления материалов лучшего качества, уповают теперь на механические, химические и оптические испытания. Последние не могут вести к непосредственному решению данной проблемы, но дают лишь знания, на которых технолог может строить свои интуитивные догадки о причинах плохого качества и о путях к его улучшению. Для того чтобы рентгеновское исследование могло находить применение наряду со старыми методами, необходимо, чтобы технологами были поняты, какие при этом применении открываются возможности и какие надежды можно возлагать на результаты соответствующих опытов. Такое исследование представляет собой медленный процесс, но все же новый анализ находит все большее и большее применение в лабораториях прикладных знаний, так что теперь не может быть никаких сомнений, что он получит всеобщее признание в самом недалеком будущем.
