

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ¹⁾

Камерон и Паттерсон

Введение. Уже давно известно, что размеры частиц являются одним из наиболее важных факторов, определяющих физические свойства вещества в коллоидальном состоянии. Поэтому измерению размеров частиц придается чрезвычайно большое значение в коллоидной химии — науке, приложения которой в промышленности трудно перечислить. Однако эти измерения производить нелегко. Интересная для коллоидной химии область размеров частиц лежит за пределами разрешающей силы лучших микроскопов. Поэтому может показаться, что только непрямые методами можно достигнуть цели. В последнее время с большим успехом были применены для определения размеров частиц ультрамикроскоп, ультрацентрифуга и методы измерения осмотического давления. Однако все они обладают одним и тем же недостатком: при их помощи нельзя отличить одну частицу от агрегата частиц. Если оставить в стороне методы электронной дифракции, не получившие пока еще достаточного развития, то рентгеновский метод будет единственным методом, позволяющим определять размеры частиц в субмикроскопической области вне зависимости от агрегатного состояния частиц. Хотя этот метод еще не получил полного развития и удачных приложений его немного, однако он заслуживает внимания вследствие указанных преимуществ его перед другими методами.

Уже наиболее ранние исследования Дебая и Шеррера показали, что дифракционные линии веществ в коллоидальном состоянии часто бывают шире, чем дифракционные линии тех же веществ, измельченных в порошок. Они совершенно правильно поставили этот эффект в зависимость от малых размеров коллоидальных частиц. В 1938 г. Шеррер¹ опубликовал формулу, связывающую ширину дифракционных линий с размерами частиц. Это сообщение послужило основой многих работ, посвященных разработке теории этого эффекта, и было сделано немало определений размеров частиц.

Если образец крупнокристаллический, дифракционные линии дебаеграммы будут прерывистыми, так как каждый кристаллик будет давать свое собственное пятно. Если размеры кристалликов меньше некоторой определенной величины (10^{-3} — 10^{-4} см), то их пятна сливаются вместе и образуют непрерывные линии. Ниже этого предела лежит широкая область размеров частиц, для которых ширина дифракционных линий определяется всецело геометрией прибора (радиус камеры и образца, размещение фокуса трубки), степенью монохроматичности рентгеновских лучей и поглощением в образце. Если размеры частиц становятся очень малыми (меньше 1000 Å), линии начинают расширяться. К столь малым частицам и относится наше дальнейшее изложение.

Физические основы рентгенографического метода определения размеров частиц. Прежде чем приступить к рассмотрению методов измерения размеров частиц, следует определить, что

¹⁾ Symposium on Radiography and X-ray Diffraction Methods, USA, 1937, стр. 324 — 338, сокращенный перевод И. В. Радченко.

мы понимаем под кристаллической частицей. Кристаллики, о которых у нас будет идти речь, состоят самое большее из нескольких миллионов молекул, но могут состоять всего лишь из нескольких сот. При желании можно предположить, что и эти частицы ограничены плоскими поверхностями, подобными граням монокристалла. Однако более вероятно, что в коллоидальных частицах, полученных в лаборатории, на фабрике или имеющих в растениях и животных, углы и ребра закруглены, и форму их можно приблизительно считать эллипсоидальной или сходной с ней.

Какой диффракционной картины можно ожидать при рассеянии рентгеновских лучей таким маленьким кристалликом? Крупный кристалл дает резкие диффракционные линии под углами, известным образом связанными с основными векторами. Углы диффракции можно вычислить по способу, хорошо известному всем, работающим в области рентгеновского анализа кристаллов. Под этими углами рентгеновские лучи так рассеиваются кристаллом, что усиливают друг друга. Лучи, рассеянные отдельными группами атомов или отдельными ячейками, по всем другим направлениям не находятся в фазе и поэтому уничтожают друг друга. В случае мелких кристалликов рассеянные волны усиливают друг друга точно под теми же углами, под которыми появляются диффракционные линии при рассеянии крупными кристаллами. Однако по всем другим направлениям вследствие малого числа групп молекул рассеивается мало волн, и уничтожение их неполное. Это уничтожение становится тем менее полным, чем ближе рассматриваемый угол к диффракционному углу. В результате при диффракции мелкими частицами получаются широкие линии с максимумами, расположенными там, где должны появляться острые пики при рассеянии крупными кристаллами того же вещества. Так можно объяснить расширение линий, наблюдавшееся Дебаем и Шеррером.

Можно вычислить, каким именно должно быть расширение максимумов, и связать это расширение с размерами и формой частицы. Интерференционная функция для частиц различной формы была вычислена Лауэ², Селяковым³, Мурдоком⁴ и Паттерсоном⁵; они заложили фундамент теории определения размеров частиц.

Перечислим различные факторы, которые могут влиять на расширение линий и которые, следовательно, должны быть приняты во внимание при определении размеров частиц.

Прежде всего отметим, что в спрессованном образце или в других препаратах коллоидального вещества содержится много частиц. Эти частицы обычно ориентируются беспорядочно. Однако если они имеют специальную форму (графит, бентонит), в их размещении может быть некоторая предпочтительная ориентация. Кроме того, размеры и форма частиц вообще могут быть разными в образце, и потому рентгеновским анализом определяются некоторые средние размеры. Естественно ожидать, что ширина линий должна зависеть от длины волны рентгеновских лучей, типа и параметров кристаллической решетки, а также и от угла, под которым появляется диффракционная линия. К сожалению, мы не имеем линз, при помощи которых пучок рентгеновских лучей можно сделать параллельным, поэтому и расхождение пучка должно быть принято во внимание. Недостаточная спектральная чистота пучка может видоизменить наши результаты. Поглощение в образце также может оказать влияние на ширину линии. Во всяком случае и размеры образца не могут не повлиять на ширину линий.

Может показаться почти безнадежной попытка определить величину, зависящую от всех этих переменных, однако некоторыми остроумными способами удалось преодолеть все эти трудности.

Идеальная экспериментальная установка и ее теория. Все известные до сих пор способы определения размеров частиц сводятся к одному из четырех методов, рассмотренных далее, иногда с небольшими видоизменениями. Во всех этих методах делаются следующие предположения:

- 1) все частицы имеют одни и те же размеры и форму,

- 2) частицы ориентированы беспорядочно,
- 3) кристаллическая структура известна,
- 4) кристаллическая решетка не деформирована,
- 5) излучение монохроматическое.

Метод Шеррера. В своей первоначальной работе 1918 г. по определению размеров частиц Шеррер^{1,2} дал формулу.

$$B = \frac{K\lambda}{\lambda \cos \Theta} + b,$$

где K — постоянная, равная 0,94, а B — ширина максимума, измеренная в тех же единицах, что и Θ , в точке, где интенсивность равна половине максимального значения. При выводе этой формулы в дополнение к вышеперечисленным Шеррер сделал следующие допущения: а) лучи параллельные, в) поглощением можно пренебречь, с) кристаллическая решетка — кубическая, d) частицы имеют форму кубов с ребрами длиной Λ , параллельными осям кристалла, e) поправка на размеры образца адекватно учитывается аддитивной постоянной b .

Селяков³ обобщил выводы Шеррера и показал, что предположения с) и d) не являются необходимыми. Он рассмотрел рассеяние кристаллами триклинной системы и, предположив, что внешняя форма кристалла сходна с формой элементарной ячейки, получил формулу, очень похожую на формулу Шеррера. Этот результат сам по себе интересен, но практическое значение его невелико, так как мало вероятно, чтобы внешняя форма кристалла была подобной форме элементарной ячейки. Исключение составляют кубические кристаллы, но этот случай уже был рассмотрен Шеррером. Мурдок⁴ тщательно пересчитал вычисления Шеррера для кубической решетки. Он сделал вычисления сначала для кубической формы частиц, а затем для октаэдрической. Полученные им результаты в основном совпадают с вычислениями Шеррера. Далее Мурдок показал, что этим методом можно определить форму частиц так же, хорошо, как и методом Лауэ (см ниже). Кроме того, только Мурдок принял во внимание те ошибки, которые возникли вследствие приближений, вводимых в прежние теории для облегчения вычисления интегралов. Недавно Паттерсон⁵ при помощи нового метода довел до конца вычисления для кубической решетки и сферической формы частиц и получил необходимые точные интегралы. Эти вычисления приводят к значению $K=I, II$, если λ считать диаметром частицы. Однако если принять во внимание разность между объемом кубической и сферической частицы, значение K , как показал Мурдок, уменьшается до 0,89, что хорошо согласуется с вычислениями Шеррера и Мурдока. Приближенные вычисления для частиц различной формы указывают на то, что ширина линий мало зависит от формы частиц. Тем не менее, повидимому, можно определить некоторый «эквивалентный эллипсоид», который являлся бы грубым приближением к форме частицы. Тогда Λ будет диаметром эллипсоида в направлении нормали к отражающей плоскости, а $K=I, I$ будет подходящей константой. Бесполезно обсуждать точность этого метода, так как обоснованность предположения e) весьма сомнительна. Этот вопрос будет рассмотрен далее в разделе «Экспериментальная проверка теории и ее практические приложения».

Метод Лауэ. В чрезвычайно важной работе, являющейся теоретической основой для всех дальнейших приближений к разрешению задачи, Лауэ² исследовал несколько видов теории. В дополнение к перечисленным выше пяти допущениям он сделал следующие предположения: а) пучок рентгеновских лучей исключительно расходящийся, b) действительным источником излучения является точечная диафрагма, расположенная на той же цилиндрической поверхности, на которой помещается пленка, с) поглощением можно пренебречь, d) решетка может иметь некоторую асимметрию, e) форма частиц эллипсоидальная.

В результате чрезвычайно интересного анализа Лауэ получил выражение для ширины линии в функции от радиуса камеры и радиуса образца. Для образцов, радиусом которых можно пренебречь, выражение Лауэ

принимает вид уравнения Шеррера, хотя значение постоянной несколько отлично¹⁾. Это несовпадение постоянной неудивительно, если вспомнить, что Лауэ определяет ширину линии как отношение общей площади под пиком к максимальному значению интенсивности. Конечно, такое определение эквивалентно измерению ширины линии для половинной интенсивности только для пиков треугольной формы. Кроме того, результаты вычислений Лауэ ясно показывают, что поправка на размеры образца не может быть аддитивной, за исключением очень специальных случаев. Лауэ обсуждал также влияние размеров диафрагмы на ширину линий и получил верхний предел для размеров диафрагмы, при котором этим влиянием можно пренебречь. Его исследования показывают, что при широких диафрагмах трудно с успехом довести анализ до конца. Однако Камерон⁷ показал, как экспериментально учесть влияние размеров диафрагмы на ширину линий.

Данный Лауэ анализ проблемы определения размеров частиц является наиболее полным из всех имеющихся. Хотя и можно критиковать введенные им предположения, однако в настоящее время они являются наиболее приемлемыми. Анализ Лауэ, несомненно, должен служить образцом для всех дальнейших исследований.

Метод Брилля и Пельцера. Бриль и Пельцер^{8,9} придумали остроумный способ, как избежать трудностей, связанных с получением цилиндрических образцов, поглощением которых можно пренебречь. Исследуемое вещество взвешивалось в коллодииуме, и этой суспензией покрывалась тонкая стеклянная палочка. Затем палочка удалялась, а изготовленный таким образом полый цилиндр помещался в камеру такого типа, который применяется в методе Лауэ определения размеров частиц. Вообще такой препарат будет давать двойные линии, показанные на рис. 1. Для очень малых частиц оба максимума могут сливаться. Воспользовавшись

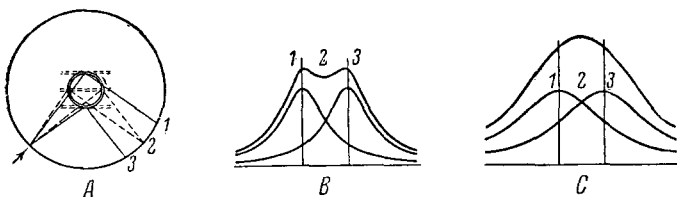


Рис. 1. Метод полого образца Брилля и Пельцера. А — камера и образец. Размеры последнего преувеличены; В — образование двойного максимума; С — образование одного максимума при очень малых частицах.

основной теорией Лауэ и сделав те же предположения, что и Лауэ, Бриль и Пельцер установили связь размеров частиц с расстоянием между двумя пиками или с шириной линии, получившейся при слиянии этих пиков. Главное преимущество этого метода в том, что гораздо легче измерить расстояние между двумя пиками, чем ширину линии.

Метод полного поглощения Брилля и Пельцера. В этом методе Бриль и Пельцер¹⁰ осуществили полное поглощение в образце,

1) Лауэ получил значение $K = 0,90$. Однако при вычислениях им были сделаны две ошибки. На стр. 127 его работы² значение $\frac{1}{\omega^2}$ должно быть равным $\sqrt{\pi} = 1,46$ вместо $\sqrt{2\pi} = 1,85$ и на стр. 41 должно быть $\eta = \frac{\lambda}{2\pi\Delta}$ вместо $\frac{\lambda}{4\pi\Delta}$. Если сделать эти исправления, получим $K = 1,46$. Соответствующие исправления следует сделать и во всех последующих работах, пользующихся анализом Лауэ. Прим. А. Л. Паттерсона.

покрыв исследуемым веществом палочку из свинцового стекла. Таким образом сделалось возможным вычислить расширение линии в предположении, что в образовании линии принимает участие только очень тонкий слой образца. В остальном они пользовались предположениями Лауэ и его основной теорией. К сожалению, они вынуждены были сделать дополнительные допущения¹⁾. Эксперименты Камерона показывают, что это может сделать их вычисления непригодными для известной области размеров частиц. Однако, повидимому, этот метод представляет одну из многообещающих возможностей точного определения размеров частиц.

ПРОЧИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Эффект распределения размеров частиц. Во всех рассмотренных выше методах предполагается, что все частицы только одного размера и формы. Паттерсон продолжил вычисления Лауэ, обобщив их для случая частиц различных размеров, но одинаковой геометрической формы. Он нашел, как и следовало ожидать, что, пользуясь уравнением Лауэ, мы определяем не средние размеры частиц, а размеры той частицы, которая давала бы линии средней ширины. Конечно, при узкой области распределения частиц по величине эти размеры близки друг к другу, но при сложных распределениях невозможно установить связь между ними, если неизвестна функция распределения.

Эффект ориентации. Б. Л. Брегг показал, что при наличии частичного упорядочения частиц формула Шеррера остается неизменной. Надо думать, что любым из выше рассмотренных методов можно воспользоваться для определения размеров частиц вещества с предпочтительной ориентацией частиц.

Деформации решетки. Влияние деформации решетки на расширение линий общеизвестно. Однако нужно отметить, что расширение линий, вызванное деформацией решетки, нельзя вполне отделить от расширения линий, обусловленного размерами частиц. Поэтому возможность ошибок, вызванных искажениями решетки, всегда должна быть принята во внимание при определении размеров частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Область размеров частиц, которые могут быть измерены по методу расширения линий, простирается приблизительно от 10 до 1000 Å. Таким образом приложимость этого метода начинается примерно там, где лежит нижний предел микроскопических измерений, и заканчивается там, где частицы столь малы, что содержат лишь несколько кристаллических плоскостей (Брилли утверждал, что он измерял дифракционные линии, получившиеся от рассеяния 3—5 атомными слоями). Многие весьма важные для промышленности материалы имеют размеры частиц, лежащие в этой области, например: целлюлоза, каучук, сажа, графит, коллоидальные металлы.

Определение размеров частиц в этой области для веществ может быть выполнено при помощи ультрацентрифуг, ультрамикроскопа и измерений осмотического давления. Немногочисленные авторы^{1, 6, 7, 11}, ставившие своей задачей проверить описанные теории, нашли удовлетворительное совпадение между измерениями рентгеновским методом и другими измерениями.

Для того чтобы метод Шеррера можно было применить, требуется в идеальном случае параллельный пучок и непоглощающий образец в форме цилиндрической палочки. Первое из этих двух условий, т. е. параллельность пучка, вовсе не осуществляется в обычной дебайе-шерреровой установке. Генстенберг и Марк нашли, что даже если поставить

¹⁾ При выборе пределов интегрирования по образцу они пользуются значениями, выведенными для параллельного пучка, тогда как все остальные вычисления сделаны в предположении, что пучок расходящийся.

камеру на расстоянии 60 см от рентгеновской трубки, эффект расходимости пучка остается заметным. Это отклонение пучка от параллельности особенно важно иметь в виду при определении размеров крупных частиц, когда расширение линий невелико. Вероятно поэтому было найдено^{12, 13}, что метод Шеррера непригоден для частиц, размеры которых больше 10^{-5} см. Кроме того, в большинстве исследований этим методом, нельзя было пренебрегать поглощением рентгеновских лучей в образце^{6, 14, 15, 12}. Чтобы исключить возможные ошибки, желательно сделать контрольный снимок с образца того же состава, о размерах частиц которого известно, что они слишком велики (больше чем 10 см), чтобы воздействовать на ширину линий. Если при этом ширина дифракционных линий останется одинаковой для всех углов, то мы имеем надежные основания для применения уравнения Шеррера.

Несмотря на различные возражения против метода Шеррера, довольно убедительно было показано, что во многих случаях, в частности для веществ с очень малыми размерами частиц с высоким атомным весом, этот метод так же пригоден, как и какой-либо иной.

Большое преимущество метода Лауэ и основанных на нем методов состоит в том, что этим методом можно изучать не только размеры частиц, но и их форму. Генстенберг и Марк применяли метод Лауэ для измерения размеров частиц натуральной целлюлозы, искусственного шелка (вискозы) и каучука. Они нашли в волокнах рами мицеллы приблизительно $55 \text{ \AA}$ ширины, столько же толщины и длиной, по крайней мере, в 20 раз больше. Волокна вискозного шелка имели немного меньшее поперечное сечение и были почти в два раза короче. Частицы каучука представлялись в форме прямоугольных брусочков с наименьшими размерами — в $180 \text{ \AA}$. Гофман и Вильм¹¹ исследовали размеры и форму частичек углерода, приготовленных несколькими различными способами, — ретортный графит, углерод, полученный из окиси углерода, бензола, ацетилена. Кроме того, они исследовали несколько активированных древесных углей. Они не нашли никаких доказательств существования аморфного углерода, наоборот, все исследуемые вещества имели структуру графита, размеры частиц которого варьировались в пределах от $14 \text{ \AA}$ до максимального $196 \text{ \AA}$. Наименьшими оказались частицы в активированном древесном угле; в одном случае дифракционная картина создавалась двумя-тремя атомными плоскостями.

В том случае, когда образец может быть изготовлен в форме полого цилиндра, первый метод Брилля и Пельцера⁹ является относительно простым и имеет все преимущества перед методом Лауэ. Авторы этого метода сообщили результаты измерений частиц окиси магния и фтористого лития. Камерон⁷ исследовал окись магния, двуокись титана, серебро, золото, но ему не удалось получить удовлетворительные рентгенограммы для более плотных веществ. Поэтому он пришел к заключению, что первый метод Брилля и Пельцера пригоден только для веществ с низким атомным весом. Техника экспериментирования при применении этого метода значительно труднее, чем при применении других методов.

Метод полного поглощения Брилля и Пельцера¹⁰ является, вероятно, наиболее приемлемым в экспериментальном отношении, так как он обладает всеми преимуществами предыдущих методов и может быть применен для любого тонкоизмельченного вещества, независимо от того, как оно поглощает рентгеновские лучи. Бриль и Пельцер применили этот метод при изучении электролитически осажденного никеля. Камерон⁷ опубликовал результаты измерений частиц коллоидальной платины, которые, однако, в случае малых частиц мало соответствовали теоретическим кривым.

Ввиду указанных теоретических и экспериментальных недочетов существующих теорий, а также вследствие неточности фотографического измерения интенсивностей надо думать, что действительные размеры частиц могут отличаться от найденных в $1\frac{1}{2}$ — 2 раза, т. е. кристаллы в действительности могут оказаться в $1\frac{1}{2}$ — 2 раза больше или меньше. Относительные измерения размеров сходных образцов, несомненно, могут быть

выполнены со значительно большей точностью; в лучшем случае, вероятно, с точностью до 10%.

Каким методом лучше всего воспользоваться, это зависит от рода исследуемого вещества и предъявляемых требований. В некоторых случаях можно считать достаточным расположить серию образцов из одного и того же вещества в ряд по возрастающим размерам частиц. Тогда особенности применяемого метода и характер рентгеновского пучка не имеют большого значения, лишь бы условия оставались постоянными для всех образцов серии.

Недавно Варрей¹⁶ сообщил о произведенных им измерениях над малыми углами рассеяния для веществ с очень малыми размерами частиц (около 10 Å⁰). Этот эффект не зависит от структуры частиц и представляет возможность измерения размеров частиц в очень интересной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Scherrer, Nachr. Ges. Wissen. Göttin., July 26, 1918.
 2. M. Laue, Z. Krist., 64, 115, 1926.
 3. N. Seliakow, Z. Physik, 31, 439, 1924; и опечатки в Z. Physik, 33, 648, 1925.
 4. C. C. Murdock, Phys., 35, 8, 1930.
 5. A. L. Patterson, Phys. Rev., 49, 884, 1936.
 6. P. Scherrer, R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., Leipzig, 1920.
 7. G. H. Camerom, Physics, 3, 57, 1932.
 8. R. Brill u. H. Pelzer, Z. techn. Phys., 10, 663, 1929.
 9. R. Brill u. H. Pelzer, Z. Krist., 72, 398, 1929.
 10. R. Brill u. H. Pelzer, Z. Krist., 74, 147, 1930.
 11. U. Hoffmann u. D. Wilm, Z. physik. Chem., (B) 18, 401, 1932.
 12. R. Brill, Z. Krist., 68, 387, 1928.
 13. G. L. Clark, W. C. Astbury a. R. M. Wick, J. Am. Chem. Soc., 47, 2666, 1925.
 14. P. Scherrer u. H. Staub, Z. physik. Chem., (B) 154, 309, 1931.
 15. G. R. Levi et R. Haardt, Atti d. Reale Ac. Naz. Lincei, (6) 3, 91, 1926.
 16. B. E. Warren, Phys. Rev., 49, 885, 1936.
-