

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ДИФфуЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ****Е. А. Порай-Кошиц****I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАССЕЯНИЯ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ**

Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, как и всякое рассеяние лучистой энергии, обусловливается неоднородностью строения той среды, через которую проходит излучение. Для длин волн, применяемых в рентгеновском структурном анализе, такой неоднородностью является не только расположение атомов в кристаллической решётке, но и расположение атомов или молекул в жидкостях или в аморфных веществах и даже распределение электронов внутри атомов в газообразных веществах. При прохождении рентгеновских лучей через вещество, находящееся в любом агрегатном состоянии, образуется та или иная дифракционная картина, и задачей рентгеновского структурного анализа является изучение геометрии тела, т. е. определение расположения в пространстве рассеивающих центров по экспериментально обнаруженной дифракционной картине.

Амплитуда волн рассеянного рентгеновского излучения обратно пропорциональна массе рассеивающей частицы. Так как интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды, то рассеяние почти целиком обусловливается электронами рассеивающего вещества (интенсивность излучения, рассеянного, например, протоном будет в 1846^2 раз слабее интенсивности излучения, рассеянного электроном). Следовательно, будет точнее сказать, что дифракционная картина позволяет обнаружить распределение в пространстве электронной плотности.

При прохождении рентгеновских лучей через одноатомные газы получающаяся дифракционная картина позволяет определить расположение электронов вокруг ядра. В зависимости от концентрации электронов вокруг центра атома они будут рассеивать или независимо, и тогда произойдёт простое сложение интенсивностей волн, рассеянных каждым электроном в отдельности, или взаимодействуя, и тогда складываться будут амплитуды. В первом случае

интенсивность рассеяния атомом будет просто в Z раз больше интенсивности рассеяния одним электроном (Z — число электронов в атоме). Во втором случае фазы волн, рассеянных различными электронами, будут почти одинаковы, что приведёт к возрастанию общей интенсивности вследствие интерференции. Рассматривая крайний случай, когда все электроны в атоме действуют как один отрицательный заряд, равный Ze с массой Zm_e , где e — заряд электрона и m_e — его масса, легко видеть, что так как в выражение для интенсивности волны, рассеянной одним классически излучающим электроном, входит дробь $\frac{e^4}{m_e^2}$, то суммарная интенсивность будет пропорциональна квадрату Z . Для промежуточных случаев вводится атомный фактор F , равный отношению амплитуды волны, рассеянной атомом, к амплитуде волны, которую при тех же условиях рассеял бы один электрон по классическим законам. Следовательно, интенсивность I_a излучения, рассеянного атомом, в F^2 раз больше интенсивности $I_{эл}$ излучения, рассеянного электроном по классическим законам:

$$I_a = I_{эл} \cdot F^2,$$

где

$$Z \leq F^2 \leq Z^2.$$

Интенсивность, выраженная в абсолютных электронных единицах (т. е. по отношению к $I_{эл}$), является функцией только $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$ (φ — угол рассеяния), и какую бы длину волны мы ни выбрали, для данной системы электронов зависимость интенсивности от $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$ будет выражаться одной и той же кривой. Кривая эта (кривая квадрата атомного фактора) достигает наибольшего значения при малых $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$, постепенно убывая с возрастанием этой величины. То же самое будет и для не слишком плотного газа, содержащего N независимо рассеивающих атомов; интенсивность рассеянного им излучения

$$I_{газа} = NF^2 \quad (1)$$

будет монотонно убывать с возрастанием $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$.

Следовательно, интенсивность рассеяния одноатомным газом монохроматических рентгеновских лучей под малыми углами непрерывно возрастает по мере уменьшения угла, достигая максимального значения $NF^2 = NZ^2$ в направлении первичного пучка ($\varphi = 0$).

В молекулярном газе, несмотря на наличие внутримолекулярной интерференции и появление благодаря этому первых интерференционных максимумов, общий вид кривой интенсивности остаётся прежним — под малыми углами рассеянное излучение наиболее интенсивно.

Совершенно иной вид имеет кривая рассеяния под малыми углами для жидкостей, некоторых аморфных, стеклообразных и кристаллических тел. В отличие от рассеяния атомным и молекулярным газами при уменьшении угла рассеяния интенсивность рассеяния стремится здесь не к максимальному значению, но падает до нуля. Это объясняется структурной однородностью таких тел на расстояниях, больших сравнительно с межатомными: когерентность рассеяния обуславливает его полное уничтожение вследствие интерференции.

Такое разделение всех веществ на два класса — дающих и не дающих рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами — является до некоторой степени искусственным. Развитие экспериментальной техники то и дело выявляет у веществ второго класса наличие хотя бы слабого рассеяния под малыми углами, заставляя переносить их в первую группу. В природе очень мало веществ, обладающих идеально однородным субмикроскопическим строением. Реальные тела почти всегда имеют те или иные отклонения от правильного строения, причём, как это выясняется всё больше и больше, этими отклонениями обуславливаются наиболее важные свойства твёрдых веществ, важные не только с научной, но и с чисто технической точки зрения.

Наиболее простой случай постепенного перехода между этими двумя классами веществ дают газы под большим давлением. Очевидно, что они должны занимать в отношении рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами промежуточное положение между разрежёнными газами и жидкостями. Этот случай теоретически разрабатывался ещё в 1925 г. Дебаем¹, давшим формулу, учитывающую взаимодействие сближающихся друг с другом атомов (или молекул), благодаря которому интенсивность излучения, рассеянного под малыми углами, непрерывно уменьшается с увеличением давления газа. Интенсивность эта согласно Дебаю зависит от фактора $\frac{\Omega}{V}$, характеризующего насыщение пространства атомами вещества ($\Omega = N \cdot \frac{4}{3} \pi (2\rho)^3$ — общий объём «сфер влияния» N атомов, V — общий объём, занимаемый газом или жидкостью), следующим образом:

$$I = NF^2 \left\{ 1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(sp) \right\}, \quad (2)$$

где $s = 4\pi \frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$, ρ — радиус атома, а функция $\Phi(sp)$ в случае сферических атомов определяется следующим выражением:

$$\Phi(sp) = \frac{3}{(sp)^3} [\sin(sp) - sp \cos(sp)]. \quad (2')$$

$\Phi(sp)$ стремится к 1, когда sp стремится к 0 (т. е. для малых углов

рассеяния и для больших длин волн), что объясняет падение кривой рассеяния жидкостью при уменьшении угла, так как для реальной жидкости дробь $\frac{\Omega}{V}$ близка к единице. Для газа же дробь близка к нулю, и выражение (2) совпадает с (1). С увеличением плотности газа дробь $\frac{\Omega}{V}$ принимает различные значения между 0 и 1, а интенсивность рассеяния под малыми углами постепенно падает от максимального значения до нуля.

Несколько позже Цернике и Принс², а затем снова Дебай³ выразили интенсивность рассеяния жидкостью или плотным газом через функцию радиального распределения атомов $u(r)$ вокруг любого выбранного за начальный атома. В форме, данной Цернике и Принсом, это выражение, получившее большое применение в рентгенографических работах по исследованию жидкостей, стёкол и аморфных веществ, выглядит следующим образом:

$$I = NF^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin sr}{sr} dr \right\}; \quad (3)$$

здесь $4\pi r^2 u(r) dr$ — число атомных центров в сферическом слое толщиной dr , находящемся на расстоянии r от избранного атома, а u_0 — средняя атомная плотность вещества. Можно, следовательно, сказать, что интенсивность рассеяния жидкостью относится к интенсивности рассеяния газом, как выражение, стоящее в фигурных скобках, относится к единице. Для больших значений s (больших углов рассеяния или малых длин волн) интеграл в этих скобках быстро стремится к нулю, и рассеяние жидкостью практически совпадает с рассеянием газом. Для интересующих нас малых углов, т. е. для малых значений s , дробь $\frac{\sin sr}{sr}$ стремится к единице; можно показать, что в этом случае интенсивность рассеяния жидкостью относится к интенсивности рассеяния газом, как «сжимаемости» вещества в этих двух состояниях, ибо сжимаемость характеризуется тем же фактором $\frac{\Omega}{V}$. Формула Дебая (2) получается из (3), если за нижний предел интегрирования взять диаметр атома 2ρ и считать $u(r)$ постоянным.

Заметим, что априорные предположения, относящиеся к строению вещества, принятые авторами при выводе формул (2) и (3), как, например, предположение о том, что уже при очень малых значениях r функция распределения $u(r)$ совпадает со средней атомной плотностью вещества u_0 , или игнорирование возможности азимутальной упорядоченности атомов (допущения эти тем законнее, чем более беспорядочно распределены атомы), привели к тому, что обе формулы лишь приблизительно согласуются с экспериментальными данными, расходясь с ними, в частности, при больших значениях $\frac{\Omega}{V}$. Случай

$\frac{\rho}{V} = 1$ соответствует не жидкости, но лишь более или менее плотному газу; для газа же под большим давлением или для жидкости эта величина превышает единицу, что приводит согласно (2) к физически бессмысленным отрицательным значениям интенсивности, рассеянной этими веществами под малыми углами. В дальнейшем в формулу (3) вносились различные поправки, сводившиеся к подбору

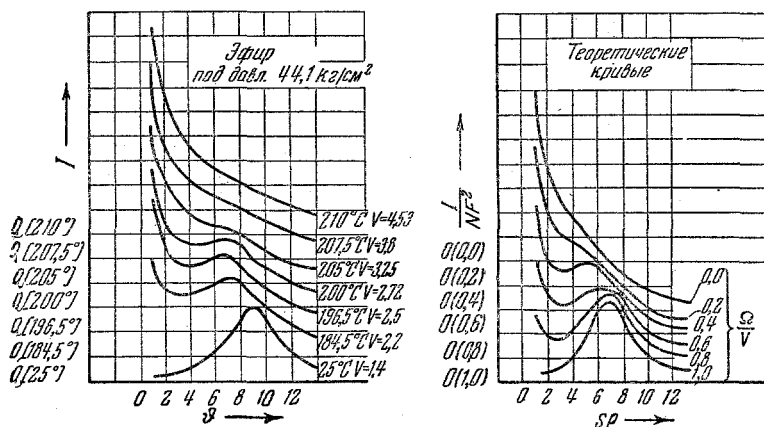


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические кривые рассеяния эфиром вблизи критической точки. Около экспериментальных кривых справа приведены температура и удельный объем. Слева указаны положения нуля на оси ординат, соответствующие различным кривым.

такой функции распределения $u(r)$, которая более близко выражала бы реальное распределение атомов в плотном газе или в жидкости⁴. Иногда эти поправки носили полуэмпирический характер, и, таким образом, удавалось получить удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми интенсивности излучения, рассеянного под малыми углами различными газами вблизи критической точки (рис. 1). Отсутствие более строгой теории рассеяния рентгеновских лучей жидкостью вынуждает экспериментаторов пользоваться формулой (3) даже в тех случаях, которые не соответствуют предположениям, лежащим в основе её вывода, что часто приводит к неправильным обобщениям. Это относится и к рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами плотно упакованными системами частиц, теория которого, как будет показано ниже, тесно связана с теорией рассеяния жидкостью и использует поэтому ту же формулу (3).

До сих пор мы рассматривали уменьшение интенсивности рассеяния под малыми углами вследствие возникновения однородности в расположении рассеивающих центров путём создания хотя и беспорядочной, но достаточно плотной их упаковки (переход от газа к

жидкости). Очевидно, что если подходить к этому вопросу с другой стороны, то при образовании неоднородностей соответствующих размеров в расположении атомов в кристаллической сетке (хотя бы путём простого уменьшения кристалликов до коллоидальных размеров) интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами будет постепенно возрастать от нуля до некоторого значения, характеризующего степень этой неоднородности. Такое явление наблюдалось, например,

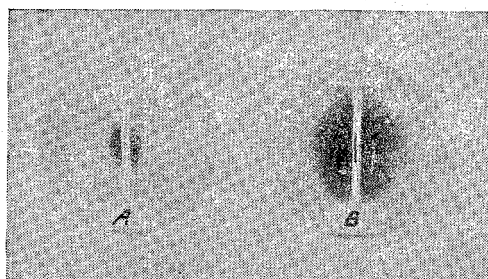


Рис. 2. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами неактивированным (А) и активированным (В) углём.

при исследовании различных углей⁵⁻⁷ (рис. 2), а также и других веществ, обладающих теми или иными флуктуациями электронной плотности субмикроскопических размеров. Из величины углов, под которыми наблюдалось это рассеяние, можно было заключить, что размеры таких разнородных по электронной плотности областей колеблются от 20 до 1000 Å.

Все эти наблюдения привели к общему заключению, что всякое рассеяние под малыми углами свидетельствует о той или иной неоднородности строения вещества, о наличии флуктуаций плотности на расстояниях 20—1000 Å. Вслед за этим сразу возникла задача, относящаяся к области рентгеновского структурного анализа: определение размеров и формы субмикроскопических областей неоднородности по дифракционной картине, возникающей в непосредственной близости к первичному пучку рентгеновских лучей, т. е. под малыми углами. Попытки в этом направлении были сделаны Кришнамюрти⁸, Марком⁹, Хендриком¹⁰, Уорреном¹¹ и др.¹²⁻¹⁷. Однако такая задача требовала создания какой-то теории этого явления и удобного математического аппарата для количественной интерпретации экспериментально получаемых кривых рассеяния. Такая интерпретация была дана для случая «рыхлой» системы частиц Гинье¹⁸, который предложил теорию, исходя из рассеяния отдельными частицами. Более сложный случай системы плотно упакованных частиц рассматривался Кратки¹⁹⁻²⁰, Виньярдом²¹⁻²², Юдовичем²³ и др.²⁴ лишь в последние годы. Попытки этого рода продолжают в настоящее время почти непрерывно — почти в каждом физическом журнале текущего года имеется статья, посвящённая диффузному рассеянию под малыми углами. И хотя всё ещё нет более или менее общей теории этого явления, полученные экспериментальные результаты удалось удачно интерпретировать на основе имеющихся теоретических работ.

II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Рентгеновский структурный анализ кристаллических тел основывается на теории рассеяния, данной Лауэ. Что касается дискретного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, то оно целиком укладывается в рамки этой теории. Действительно, согласно закону Брэгга-Вульфа

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (4)$$

для применяемых в рентгеновском структурном анализе длин волн (λ порядка 1—2 Å) и для обычных периодов решётки (d около 3 Å) дифракционные максимумы появляются под углами рассеяния $\varphi = 2\vartheta$ порядка 30° или 0,5 радиана. Если при той же длине волны периоды возрастут до 20—1000 Å, то дискретное рассеяние в виде резких линий или пятен переместится в область малых углов от 5° до 7' соответственно. Таким образом, исследовались различные большие молекулы (стерины, глобулярные протейны и др.), волокнистые вещества (хризотилловый асбест, полиамидные волокна, кератин, коллаген, мышечные волокна, миозин и др.), высокие полимеры, вирусы и т. д.^{25—27}. Наибольшие периоды были найдены у затворяющей мышцы раковины ($d = 725$ Å, $\varphi \approx 5,5'$) и у хвостового сухожилия кенгуру ($d = 642$ Å, $\varphi \approx 6'$)²⁷.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами не может быть объяснено на основании теории Лауэ. Явление это, выражающееся в появлении вблизи первичного пучка размытого пятна или кольца, — имеет очевидную аналогию с рассеянием света капельками тумана или порошкообразным ликоподием, когда по диаметру образующегося круга (венца) и по углу рассеяния можно приблизительно определить размеры рассеивающих частиц (при условии их монодисперсности). В обоих случаях диаметр частиц много больше длины волны рассеиваемого излучения, и к рассеянию рентгеновских лучей применима оптическая теорема взаимности, согласно которой две дополняющие друг друга системы экранов дают одну и ту же дифракционную картину (за исключением интенсивности освещения точки $\varphi = 0$). Следовательно, дифракционные картины вблизи первичного пучка, полученные при прохождении рентгеновских лучей через собрание беспорядочно расположенных частиц, не будут ничем отличаться от картин, полученных при рассеянии однородным пористым веществом, поры которого расположены в тех же местах, где были расположены частицы в первом образце, имея те же форму и размеры. Более того, благодаря проникающей способности рентгеновских лучей такую же роль будут играть частицы, окружённые однородной средой с другой электронной плотностью, при полном отсутствии пор.

Для всех этих случаев угол рассеяния зависит от размера и формы рассеивающих областей, а интенсивность рассеяния — от разности

между электронными плотностями в этих областях и в окружающей среде. Следовательно, всегда можно считать, что рассеивающие области окружены пустотой, приписав им электронную плотность, равную этой разности.

Отсюда следует, прежде всего, сделать вывод, что на основании одних рентгеновских данных нельзя однозначно определить, обуславливается ли рассеяние наличием в исследуемом веществе частиц или пор; выбор может быть сделан лишь путём рассмотрения других физических свойств (например, плотности).

Отметим ещё одно существенное обстоятельство: картина диффузного рассеяния под малыми углами совершенно не зависит от внутреннего строения рассеивающих областей и окружающей их среды, которые могут быть и аморфными, и кристаллическими; их внутреннее строение сказывается только на рассеянии под обычными, не очень малыми углами, подчиняющимися соотношению (4).

Рассмотрим теперь рассеяние под малыми углами системой шарообразных частиц одинакового радиуса R . В этом случае удобнее всего исходить из теории рассеяния газами и жидкостями. Действительно, фиксируя в пространстве положение атомов газа или жидкости и представив себе, что их размеры возросли до размера частиц субмикроскопических размеров (диаметром от 20 до 1000 Å); мы получим два вида твёрдых тел — «твёрдое тело газообразного типа» и «твёрдое тело жидкостного типа». Первое имеет рыхлое строение (расстояния между частицами много больше размера самих частиц), и его дифракционная картина похожа на дифракционную картину газообразных веществ, сдвинутую в область малых углов. Второе представляет

собой систему плотно упакованных частиц; дифракционная картина близка к дифракционной картине жидкости, причём она также сдвинута к малым углам. Схематическое изображение различных видов

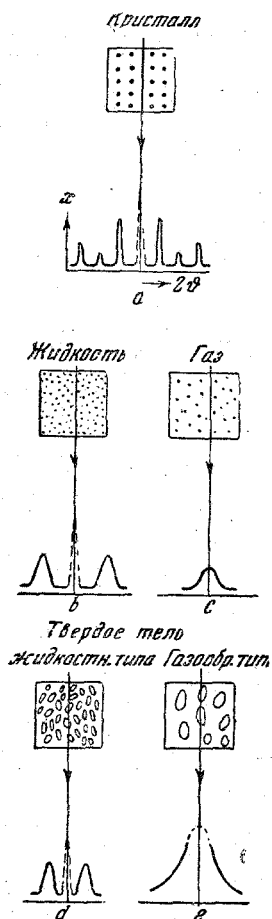


Рис. 3. Рассеяние рентгеновских лучей: *a* — кристаллом, *b* — жидкостью, *c* — газом, *d* — твёрдым телом жидкостного типа, *e* — твёрдым телом газообразного типа.

рассеяния⁷ представлено на рис. 3. Первичный пучок показан в каждом случае вертикальной стрелкой.

При применении теории рассеяния газами и жидкостями к рассеянию частицами субмикроскопических размеров основные формулы изменяются очень незначительно. Вследствие малости углов

$$\sin \vartheta = \sin \varphi/2 \approx \frac{\varphi}{2} \quad \text{и} \quad s = 4\pi \frac{\sin \varphi/2}{\lambda} \approx 2\pi \frac{\varphi}{\lambda} = k. \quad (5)$$

Атомный фактор F заменится произведением числа электронов в каждой частице n на функцию размера и формы частиц, которая для сферических частиц была определена Дебаем (см. уравнение (2')):

$$F \rightarrow n \cdot \Phi(kR).$$

Теперь легко написать основные формулы, связывающие интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных под малыми углами, с радиусом сферических областей неоднородности (частиц или пор), вызывающих это рассеяние. Действительно, для «рыхлой» системы таких областей, например для «твёрдых тел газообразного типа», когда волны, рассеянные отдельными частицами, не когерентны и интенсивности просто складываются, получим вместо (1):

$$I_{\infty} = Nn^2 [\Phi(kR)]^2, \quad (6)$$

где N — число участвующих в рассеянии частиц (пор).

При сближении областей неупорядоченности на расстояния, сравнимые с их размерами, получается плотно упакованная система (например, «твёрдое тело жидкостного типа»), в которой следует учитывать интерференцию между волнами, рассеянными отдельными частицами, и тогда применимы уравнения (2) и (3), которые примут следующий вид:

$$I = Nn^2 [\Phi(kR)]^2 \left\{ 1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(kR) \right\}, \quad (7)$$

$$I = Nn^2 [\Phi(kR)]^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [u(r) - u_0] dr \right\}. \quad (8)$$

(Для малых углов $\frac{\sin sr}{sr} = 1$.) Интенсивность всюду выражена в абсолютных электронных единицах, т. е. по отношению к интенсивности, рассеянной одним классически излучающим электроном.

Если частицы окружены материальной средой, имеющей электронную плотность ρ_0 , то в последние три формулы вместо числа электронов в одной частице войдёт разность электронных плотностей

частицы и среды, $\rho - \rho_0$. Так как электронная плотность войдёт везде в квадрате, то, очевидно, что член $(\rho - \rho_0)^2$ будет положителен также и в тех случаях, когда частицы имеют не избыток, а недостаток электронной плотности относительно окружающей их среды.

На рис. 4 дана зависимость $\frac{I}{Nn^2}$ от kR при различных значениях $\frac{\Omega}{V}$. С увеличением плотности упаковки частиц появляется

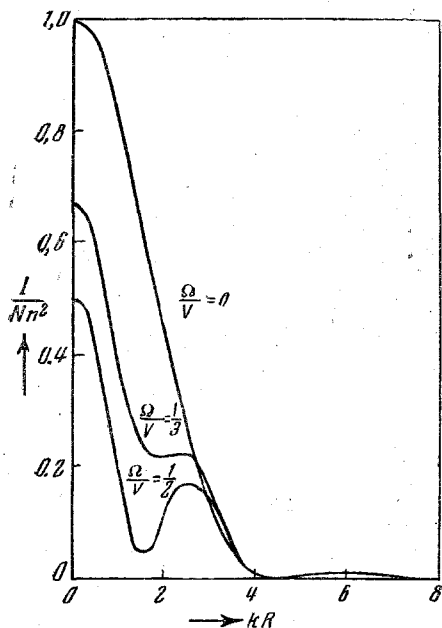


Рис. 4. Влияние плотности упаковки частиц на кривую интенсивности.

интерференционный максимум при $kR = 2,5$. Кроме того виден первый из ряда вторичных максимумов при $kR = 5,8$, который примерно в 100 раз слабее интенсивности рассеяния под углом $\varphi = 0$; следующие максимумы ещё слабее. Наличие вторичных максимумов не зависит от плотности упаковки; они имеются даже в случаях рыхлой системы ($\frac{\Omega}{V} = 0$) и связаны с видом функции Φ , т. е. с размерами и формой частиц. Их называют также в отличие от интерференционного максимума «максимумами формы». Обычно эти максимумы на экспериментальных кривых не наблюдаются. Имеются две основные причины, приводящие к такому сглаживанию кривых рассеяния: неоднородность частиц по размерам и форме и несовершенство коллимации первичного пучка.

Вторая причина, связанная с чисто экспериментальными трудностями, будет рассмотрена ниже. Сейчас мы рассмотрим возможности учёта неоднородности частиц по размерам и форме.

Ограничимся сначала случаем шаровидных частиц различного радиуса, образующих рыхлую упаковку. Введём функцию распределения частиц по размерам, $N(R)$, такую, что $N(R) dR$ есть общее число частиц, имеющих радиусы размером между R и $R + dR$. Вместо выражения (6) получим:

$$I_{N(R)} = \int_0^{\infty} \frac{N(R)}{N} I_{\infty} dR = \rho^2 \int_0^{\infty} N(R) v_R^2 [\Phi(kR)]^2 dR, \quad (9)$$

где v_R — объём частицы радиуса R , а ρ — внутренняя электронная плотность частицы. Если ввести функцию распределения частиц по их массе, то (9) примет следующий вид:

$$I_{M(R)} = A \rho^2 \int_0^{\infty} M(R) R^3 [\Phi(kR)]^2 dR, \quad (10)$$

где $M(R) dR$ — общая масса частиц с радиусами от R до $R + dR$, а A — постоянная, пропорциональная всей массе рассеивающего образца.

Пределы интегрирования в выражениях (9) и (10) не определены. Верхний предел можно обычно установить, но вся область может быть очень большой, и распределение $N(R)$ или $M(R)$ остаётся неизвестным. Можно остановиться на определённом типе распределения (максвелловском, гауссовском и т. д.), но это, вообще говоря, может повлечь за собой значительные ошибки вследствие пренебрежения небольшим числом частиц, имеющих экстремальные значения. Такой способ обработки применили всё же Шалл и Росс²⁸, используя при этом приближённое значение функции размера и формы частиц, $\Phi(kR)$, предложенное Гинье¹⁸ в соответствии с экспоненциальным видом кривой рассеяния

$$\Phi(kR) \approx e^{-\frac{k^2 R^2}{5}}. \quad (11)$$

Заметим, что точная функция $\Phi(kR)$ имеет, как мы уже указывали, ряд «максимумов формы», функция же (11) их не имеет, падая с углом по экспоненциальной кривой. Это пренебрежение вторичными максимумами может привести к ошибкам только при использовании кривой интенсивности рассеяния под относительно большими углами. Однако разложение в ряд показывает, что для $kR \leq 1,5-2$ эти ошибки не превышают 5%, и функция (11) получила довольно широкое распространение при практической интерпретации рентгенограмм.

Шалл и Росс рассмотрели несколько типов распределения. В случае, например, максвелловского типа распределения они подставили в (10) $M(R)$ в следующем удобном для интегрирования виде:

$$M(R) = \frac{2}{\alpha^{\beta+1} \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)} R^{\beta} e^{-\frac{R^2}{\alpha^2}}, \quad (12)$$

где α и β являются постоянными, значения которых должны быть согласованы с экспериментальными данными. Символ Γ обозначает

γ -функцию. После подстановки (11) и (12) в (10) получим:

$$I_{M(R)} = A\rho^2 \frac{2}{\alpha^{\beta+1}\Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)} \int_0^\infty R^{\beta+3} e^{-R^2\left(\frac{k^2}{5} + \frac{1}{\alpha^2}\right)} dR,$$

а после интегрирования

$$I_{M(R)} = \frac{2 A\rho^2 \Gamma\left(\frac{\beta+4}{2}\right) \alpha^3}{\Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)} \left[\frac{\alpha^2 k^2}{5} + 1 \right]^{-\frac{\beta+4}{2}} \quad (13)$$

Требование конечности общей массы ограничивает значения β , которые не могут быть меньшими—1.

Уравнение (13) даёт угловое распределение интенсивности, если распределение частиц по размерам выражается (12). Следовательно, если подобрать параметры α и β в (13) так, чтобы кривая $I_{M(R)}$ совпала бы с экспериментальной, то уравнение (12) даст непосредственно закон распределения.

Аналогичным образом Шалл и Росс поступают в случае гауссовского распределения частиц по массе, которое они ищут в следующем виде:

$$M(R) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1}{1+H(\beta)} e^{-\frac{\beta^2}{\alpha^2}(R-\alpha)^2}, \quad (14)$$

что после подстановки в (10) и интегрирования даёт:

$$I_{M(R)} = \frac{A\rho^2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\alpha^3}{\sqrt{\beta}[1+H(\beta)]} D(\beta, \alpha k); \quad (15)$$

$$D(\beta, \alpha k) = \beta^{-\frac{13}{2}} \tau^4 \left\{ (1 + \tau^2) e^{-\beta^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau e^{\tau^2 - \beta^2} (2\tau^2 + 3) [1 + H(\tau)] \right\},$$

где

$$\tau^2 = \frac{3\beta^4}{3\beta^2 + \alpha^2 k^2} \quad \text{и} \quad H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du.$$

Практическое применение этих уравнений будет описано ниже.

Было бы очень удобно обратить интегральное уравнение (10) с помощью теоремы Фурье, выразив функцию распределения частиц по массе $M(R)$ через экспериментально находимое значение интенсивности $I_{M(R)}$. Такую попытку сделал Росс²⁹, который, используя теорию интегралов Фурье, теорему Меллина и теорию функций

Бесселя, получил следующую обращённую формулу:

$$\begin{aligned}
 M(R) &= \frac{4R}{9\pi A_p^2} \frac{d}{dR} \int_0^\infty k^3 I_{M(R)} \left[\left(1 - \frac{1}{k^2 R^2}\right) \sin 2kR + \frac{2 \cos 2kR}{kR} \right] dk = \\
 &= \frac{8R}{9\pi A_p^2} \int_0^\infty k^4 I_{M(R)} \left[\left(1 - \frac{2}{k^2 R^2}\right) \cos 2kR - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2}{kR} \left(1 - \frac{1}{2k^2 R^2}\right) \sin 2kR \right] dk + \\
 &\quad + \frac{4R}{9\pi A_p^2} \frac{d}{dR} \int_{k_0}^\infty k^3 I_{M(R)} \left[\left(1 - \frac{1}{k^2 R^2}\right) \sin 2kR + \frac{2 \cos 2kR}{kR} \right] dk.
 \end{aligned}$$

При достаточно больших значениях k_0 в последнем интеграле можно асимптотически разложить $k^3 I_{M(R)}$, и интеграл затем может быть вычислен аналитически. Во многих случаях k_0 можно выбрать так, чтобы этим интегралом можно было пренебречь. Процедура эта аналогична встречающейся при обращении формулы рассеяния жидкостью.

Трудоёмкость предлагаемых Россом вычислений привела к тому, что попыток практического применения его формулы пока сделано не было, и она осталась без экспериментального подтверждения.

Обращаясь теперь к рассеянию под малыми углами системой рыхло упакованных частиц нешаровидной формы, остановимся, прежде всего, на частном случае частиц одинаковой удлинённой формы, длинные оси которых расположены параллельно (волокнистые материалы), причём пучок рентгеновских лучей направлен перпендикулярно к этим ссям (рис. 5). Легко сообразить, что диффракционная картина под малыми углами как бы изобразит в этом случае форму одной частицы, повернутой на 90° . Интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных по экватору, будет зависеть от толщины частицы $2a$, а рассеянных по меридиану — от её длины $2l$. Используя функцию $\Phi(kR)$ в экспоненциальной форме (11) и ограничиваясь случаем рыхлой упаковки, получим следующие приближённые формулы для интенсивности, рассеянной по экватору и меридиану, связывающие эти интенсивности с размерами частиц:

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{эв}} &\approx N n^2 e^{-\frac{k^2 a^2}{5}}, \\ I_{\text{мер}} &\approx N n^2 e^{-\frac{k^2 l^2}{5}}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Попытки дать более общие и точные уравнения для частиц нешаровидной формы делались неоднократно. Мы остановимся на этих

попытках лишь очень кратко, так как практическое значение их не велико. Это обстоятельство, однако, объясняется не несовершенством теории, но недостаточной точностью экспериментальных кривых рассеяния, не позволяющей обнаружить слабые эффекты, предсказываемые теорией. Можно надеяться поэтому, что с развитием техники эти теоретические работы смогут помочь интерпретации экспериментальных результатов.

Гинье¹⁸ первый рассмотрел рассеяние рыхло упакованными частицами несферической формы. Он ввёл в формулы вместо радиуса частицы R «радиус вращения частицы» R_0 , характеризующий не

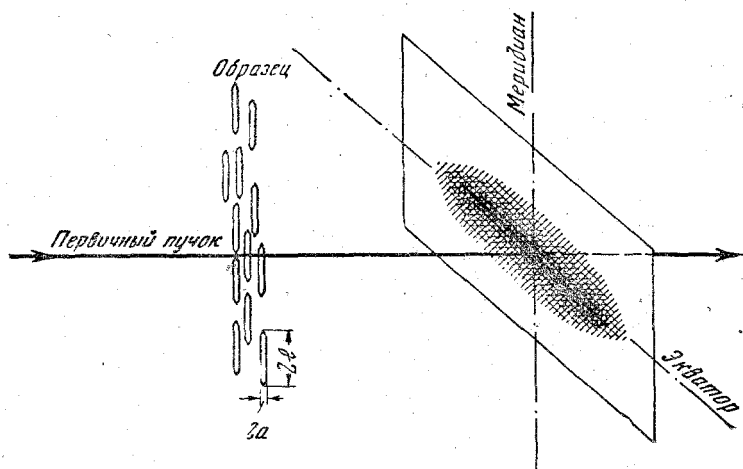


Рис. 5. Схематическое изображение рассеяния под малыми углами ориентированными частицами удлинённой формы.

только её размер, но и форму: квадрат радиуса вращения R_0^2 равен среднему квадратичному расстояний от каждого атома частицы до её центра

$$R_0^2 = \frac{\int x^2 dv}{\int dv},$$

где интегрирование производится по всему объёму частицы. Можно сказать, что R_0 представляет собой радиус вращения в механическом смысле, так что mR_0^2 является моментом инерции частицы относительно её центра тяжести, если m — её масса.

Для сферической частицы с радиусом R , например,

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} R = 0,77R, \quad (17)$$

а для эллипсоида вращения с осями α и $v\alpha$

$$R_0 = \sqrt{\frac{2+v^2}{5}} \alpha. \quad (18)$$

Вычислив рассеяние одной частицей с радиусом вращения R_0 и суммируя затем по всевозможным положениям частиц в пространстве, Гинье получил громоздкую формулу, которую заменил приближённой экспоненциальной зависимостью между интенсивностью и радиусом вращения:

$$I_\infty \approx N n^2 e^{-\frac{k^2 R_0^2}{3}}. \quad (19)$$

Функция формы (11) представляет собой, очевидно, частный случай функции, входящей в (19). Ошибки, вносимые таким приближением, были указаны выше.

Точные формулы, связывающие интенсивность с радиусом вращения эллипсоидальных частиц в случае различных типов распределения частиц по массам (максвелловского и др.), вычислили Росс и Шалл⁸⁰. Для каждого типа распределения ими были даны серии стандартных кривых при различных значениях отношения осей v , т. е. при различной форме эллипсоидов — от тонких дисков до длинных палочек. Влияние формы частиц фиксированной массы (в случае максвелловского распределения) на кривые рассеяния показано на рис. 6, где абсцисса пропорциональна радиусу вращения (согласно уравнению (18)). Для сферы $v=1$, для дисков $v < 1$, для палочек $v > 1$.

Кратки²⁰ дал формулы для частиц не только эллипсоидальной формы, но и для других практически более важных случаев — цилиндрических частиц, частиц в виде прямоугольных пластин или листочков (целлюлоза, белки), в виде лент и, наконец, в виде бесконечных нитей (волокнистые вещества). Используя теорию рассеяния молекулярным газом Дебая, Кратки вычислял рассеяние телом любой формы, как составленным из сфер, — вплоть до бесконечного ряда сфер, т. е. прямой линии. При этом предполагалось, что электронная плотность в таких частицах распределена равномерно. На рис. 7 представлена кривая интенсивности для частиц, состоящих из трёх расположенных в один ряд шариков с радиусом, равным 30 Å (кривая 1). Кривая 2 вычислена для сферических частиц того же объёма.

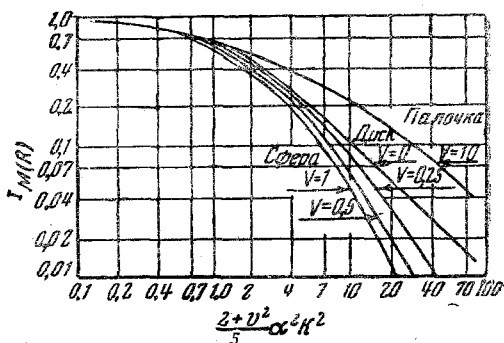


Рис. 6. Зависимость $(\lg I_M(R), \lg k^2 R_0^2)$ для частиц различной формы.

Масштаб ординат—произвольный. В случае бесконечного ряда шариков интенсивность пропорциональна

$$I \propto [\Phi(kR)]^2 \left[1 + 2 \frac{\sin 2kR}{2kR} + 2 \frac{\sin 4kR}{4kR} + \dots \right].$$

Более подробный обзор методов точного вычисления кривых рассеяния для частиц различной формы приведён в цитируемой работе Кратки, а также в его более ранних статьях^{31–34}.

Значительно сложнее обстоит дело с плотно упакованными частицами нешаровидной формы или шаровидной,

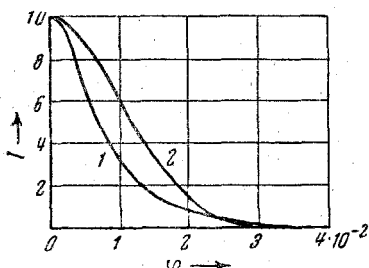


Рис. 7. 1 — кривая рассеяния трех частицами, расположенными в ряд, 2 — кривая рассеяния одной частицей того же объема.

но с разными радиусами. Можно указать только на несколько теоретических работ Кратки и его сотрудников, результаты которых лишь отчасти были подтверждены при исследовании рассеяния под малыми углами волокнами природного рами и регенерированной целлюлозы (вискозы) с различной степенью набухания. Подробное изложение этих работ дано в последней статье Кратки²⁰. Здесь мы ограничимся конспективным изложением основных результатов.

Наиболее детально Кратки рассматривает практически важный случай тонкослойных упаковок, состоящих из N слоёв различной толщины, расположенных на различных расстояниях друг от друга и ограниченных по своей общей протяжённости. Таким строением обладают многие волокнистые вещества, например белковые волокна (целлюлоза, фиброин шёлка, кератин и т. д.), причём волокна этих веществ состоят из ряда упаковок, число которых обратно пропорционально N . Как показало рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, существование «бахромистых» мицелл, поперечных ковалентных связей и т. д. не влияет в первом приближении на общую картину строения этих веществ, образованных из листоподобных мицелл.

Автор приводит несколько методов расчёта кривых рассеяния такими тонкослойными упаковками. Результаты свидетельствуют, прежде всего, о важности учёта внешней интерференции помимо рассеяния единичным слоем (мицеллой). Кроме того все методы расчёта приводят к кривым рассеяния, которые автор считает удобным разбить на две части: рассеяние «под малыми углами» I_1 в виде диффузного максимума, расположенного под углом, определяющим по закону Брэгга-Вульфа среднее расстояние между центрами двух соседних мицелл, и рассеяние I_2 , интенсивность которого быстро возрастает по мере приближения к первичному пучку; это рассеяние

автор называет «рассеянием под минимальными углами». Его интенсивность зависит от размера всей упаковки из N слоёв в целом, возрастая с уменьшением её протяжённости, а угловая зависимость — от размера отдельных слоёв. На рис. 8 даны оба типа рассеяния, причём первый из них дан для нескольких степеней пространствен-

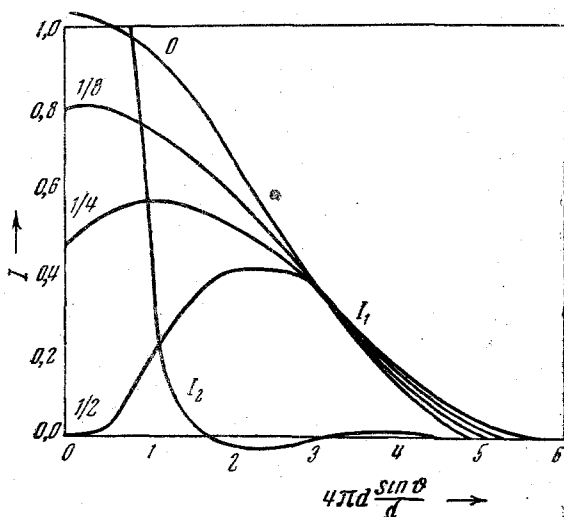


Рис. 8. Рассеяние под малыми углами при различных значениях $\frac{Q}{V}$ (кривая I_1) и рассеяние под минимальными углами при $\frac{Q}{V} = \frac{1}{2}$ (кривая I_2) (d — средняя толщина слоя).

ного насыщения слоями, начиная от рыхлой упаковки ($\frac{Q}{V} = 0$), а второй — для $\frac{Q}{V} = \frac{1}{2}$. Общее рассеяние под малыми углами

$$I = I_1 + \frac{1}{N} I_2, \quad (20)$$

где N — число слоёв в упаковке. При $N \rightarrow \infty$ (одна безграничная система) рассеяние под минимальными углами стремится к нулю, и $I = I_1$.

Сравнение рис. 8 с рис. 4 показывает, что кривая общего рассеяния (20) не должна резко отличаться от кривой рассеяния системой плотно упакованных сферических частиц одинакового радиуса.

Далее рассматривается рассеяние под малыми углами «связкой палочек» конечного размера. Результаты вполне аналогичны результатам, полученным при рассмотрении рассеяния тонкослойной упаковкой. Теоретические кривые получают подтверждение в экспериментах с миозиновыми волокнами. Примерно такой же результат получается и при рассмотрении рассеяния «сочетанием сфер» вплоть

до их плотной упаковки. Опять автор находит возможным разделить рассеяние под малыми и под минимальными углами.

Во всех случаях Кратки отмечает появление наряду с рассеянием отдельными частицами данной формы составляющей, обусловленной внешней интерференцией и зависящей от плотности упаковки частиц. Три фактора влияют на угловую зависимость интенсивности рассеяния, относящегося к этой составляющей:

1) Взаимная непроницаемость частиц, ослабляющая интенсивность рассеяния под малыми углами и делающая возможным появление ряда слабых максимумов в области углов, лежащих между «минимальными» углами и углами, соответствующими закону (4).

2) Упорядоченность расположения частиц, т. е. наличие преимущественных расстояний между частицами (аналогично «квазикристаллическому» строению жидкости), обуславливающая возникновение максимумов под углами, соответствующими закону (4). Появлению этих максимумов благоприятствует однородность частиц по размеру и форме.

3) Ограниченность, обуславливающая рассеяние под минимальными углами. Этот эффект рассматривался ещё Дебаем, считавшим, однако, что он зависит только от общей протяжённости одной системы (слоёв, палочек, сфер), в то время как Кратки показал, что от неё зависит лишь интенсивность рассеяния под минимальными углами, а угловое распределение связано с размерами отдельных частиц.

Таким образом, если при рыхло упакованной системе форма кривой рассеяния непосредственно связана с размером и формой отдельных частиц, то кривая рассеяния плотно упакованной системы может дать сведения в основном только о расположении частиц и об их средних размерах; форма частиц слабо влияет на кривую рассеяния. Косвенно, однако, можно судить и о форме частиц, так как последняя имеет несомненное влияние на тип упаковки, когда частицы упаковываются достаточно плотно.

Ниже будут рассмотрены примеры конкретной интерпретации экспериментальных кривых на основе изложенных здесь теоретических положений. Предварительно мы остановимся на характерных чертах экспериментальной методики, используемой сейчас для получения возможно более точной кривой диффузного рассеяния под малыми углами, и укажем на те пути её дальнейшего совершенствования, конторые нам кажутся наиболее обещающими.

III. МЕТОДИКА

Для обнаружения диффракционной картины под самыми малыми углами (перекрываемой обычно первичным пучком) можно идти путём максимального увеличения используемых длин волн и путём устройства очень тонкой диафрагмы.

При увеличении длины волны возрастает поглощение; это требует уменьшения толщины образца, благодаря чему падает интенсивность

рассеянного им излучения, что в свою очередь, приводит к очень большим экспозициям. Рассеянием рентгеновских лучей воздухом, которое наиболее интенсивно, как мы видели, как раз в направлении первичного пучка, вызывается необходимость применения вакуумных камер. В то же время при очень мягких лучах существенную роль начинает играть поглощение даже в очень тонких бериллиевых окошках камеры. Кроме того при всех условиях необходима строгая монохроматичность излучения, так как присутствие излучения с различными длинами волн обуславливает наложение паразитного рассеяния на основную картину, и она сильно расплывается. При употреблении очень мягких рентгеновских лучей монохроматизация путём отражения от монокристалла трудно выполнима; монохроматизация же путём употребления фильтров ведёт к значительному увеличению экспозиции вследствие необходимости работать при низких напряжениях.

На рис. 9 показано, как меняется кривая интенсивности в функции k (в логарифмическом масштабе) в случае употребления моно-

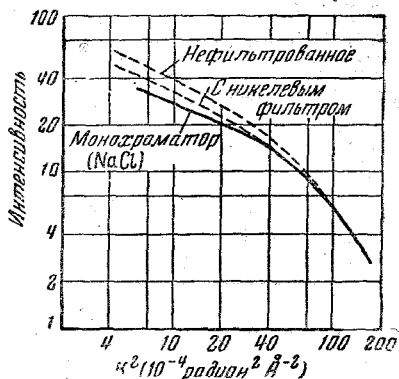


Рис. 9. Зависимость кривой рассеяния от степени монохроматичности излучения.

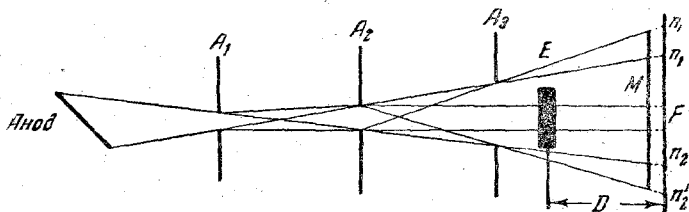


Рис. 10. Схема расположения аппаратуры.

хроматического (отражение от монокристалла NaCl), фильтрованного и нефильтрованного излучения²⁸. В случае употребления последнего ошибка в определении интенсивности достигает 50%, в то время как при фильтрованном излучении — 20%. Ошибка в 20% при измерении интенсивности приводит к 25%-ной ошибке при определении среднего размера частиц. Это объясняется наличием наиболее интенсивной коротковолновой части сплошного спектра, проходящей частично и через фильтр, особенно при повышении напряжения.

Наиболее простое расположение источника рентгеновских лучей, щелей, образца и плёнки дано на рис. 10³⁵⁻³⁷. Первые две щели A_1 и A_2 вырезают узкий пучок рентгеновских лучей, падающий на образец E и затем на часть плёнки $n_1 n_2$. Щель A_3 , расположенная перед образцом, не влияет на первичный пучок и служит для улавливания вторичных рентгеновских лучей, рассеянных краями щели A_2 . Как первичный пучок, так и вторичные лучи поглощаются металлической пластиной M . Таким образом, рассеяние под малыми углами

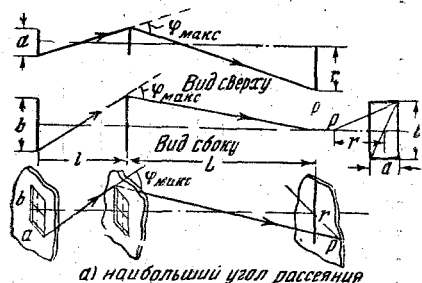
образцом E фиксируется рентгеноплёнкой F вне интервала $n_1 n_2$, так что минимальный угол рассеяния

$$\varphi_{\min} = \frac{1}{2} \frac{n'_1 n'_2}{D}$$

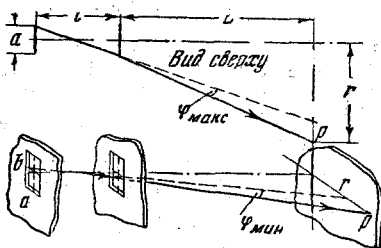
будет, очевидно, пропорционален величине щелей A_1 и A_2 и обратно пропорционален расстоянию между ними.

Хоземан¹⁷ употреблял окошки диаметром 0,0025 мм и получал $\varphi_{\min} = 9,7'$; однако экспозиция при этом в зависимости от образца менялась от 60 до 800 часов.

Влияние формы щели на диффракционную картину исследовалось неоднократно. Рассмотрим какую-либо точку P диффракционной картины под малыми углами и определим, как меняется угол рассеяния лучей, попадающих в эту точку, в зависимости от их пути прохождения через



а) наибольший угол рассеяния



б) наименьший угол рассеяния

Рис. 11. Угол максимального и минимального отклонения в случае прямоугольной щели $a \times b$.

прямоугольные щели конечной ширины a и высоты b (рис. 11). Наибольший угол рассеяния рентгеновских лучей, попадающих в точку P ($\varphi_{\max}$), определится первичным лучом, прошедшим от одного из углов первой щели (наиболее близкого к точке P) к противоположному углу второй щели (рис. 11, а), а наименьший ($\varphi_{\min}$) — лучом, прошедшим от наиболее удалённого от P края первой щели к противоположному краю второй.

Как показал Юдович²⁸, ошибка, которая вносится конечными размерами прямоугольных щелей и которую можно назвать «коллимационной ошибкой», для данной площади щелей будет минимальной при вполне определённой ширине щели, отнюдь не очень узкой. На рис. 12 дана зависимость коллимационной ошибки

$\Delta\varphi = \varphi_{\text{макс}} - \varphi_{\text{мин}}$ от ширины щели при определённых значениях l , L и $\varphi = \frac{r}{L}$ и для различных площадей щели A . Все кривые

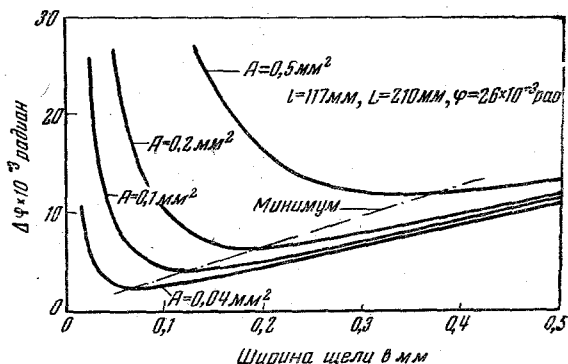


Рис. 12. Зависимость коллимационной ошибки от ширины щели.

имеют минимум, определяющий оптимальные размеры щели при данных расстояниях.

Исследуем влияние коллимационной ошибки на положение и форму первого из ряда вторичных максимумов (при $kR = 5,8$) графика

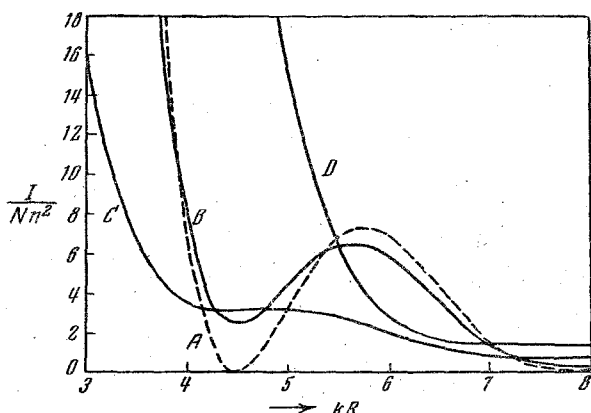


Рис. 13. Зависимость положения и формы дифракционного максимума от длины волны и формы щели.

рис. 4. На рис. 13 кривая A изображает этот максимум согласно уравнению (8) для идеальных условий опыта, т. е. в случае точечных диафрагм, а кривые B, C и D — при следующих размерах щели

и значениях длины волны (площадь щели остаётся неизменной):

	$a = 0,25 \text{ мм},$
Кривая В	$b = 0,80 \text{ мм},$
	$\lambda = 8,32 \text{ Å (Al)},$
	$a = 0,05 \text{ мм},$
Кривая С	$b = 4,00 \text{ мм},$
	$\lambda = 8,32 \text{ Å (Al)}.$
	$a = 0,25 \text{ мм},$
Кривая D	$b = 0,80 \text{ мм},$
	$\lambda = 1,54 \text{ Å (Cu)}.$

Как видно из рис. 13, кривые В и D проведены для почти оптимальной формы щели с площадью, равной $0,2 \text{ мм}^2$, а кривая С —

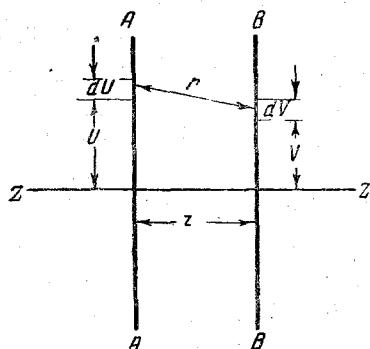


Рис. 14. Внесение поправки в случае узкой щели.

для узкой, но длинной щели той же площади. Максимум на кривой В (сравнительно с максимумом на кривой А) сглажен и слегка сдвинут влево к меньшим kR . Ещё больше сглажен и сдвинут максимум на кривой С, что и должно быть для больших $\Delta\varphi$ (см. рис. 12); на кривой D вторичный максимум исчезает полностью из-за более жёсткого излучения.

Эти кривые наглядно показывают, с какой осторожностью следует подходить к выбору излучения и щелей в случае прямоугольного сечения последних.

Приведём метод пересчёта кривой рассеяния, полученной с прямоугольными щелями, для её преобразования в идеальную кривую (т. е. при точечных диафрагмах)³⁸.

Дифракционная картина при узкой щели представляет собой длинную полосу и является наложением бесконечного числа дифракционных картин в виде окружностей; последние получились бы при точечных диафрагмах и являются поэтому искомыми. Пусть AA (рис. 14) есть линия центров таких радиальных пятен, а BB — узкая и длинная щель микрофотометра, которая движется по направлению ZZ, оставаясь параллельной AA. Мы наблюдаем усреднённую интенсивность $\Phi_1(z)$, как функцию расстояния z . Искомой является радиальная интенсивность $\Phi(r)$ одного элементарного пятна. Задача

упрощается при замене переменных $F(z^2) = \Phi_1(z)$ и $f(r^2) = \Phi(r)$. Так как $r^2 = z^2 + (U - V)^2$, то

$$F(z^2) = \int_{-A}^{+A} \int_{-B}^{+B} f[z^2 + (U - V)^2] dU dV,$$

где f и является искомой функцией. Решение возможно лишь для щелей, длина которых много больше их ширины. В этом случае

$$f(p) = -\frac{1}{2\pi B} \int_p^\infty F'(q) \frac{dq}{\sqrt{q-p}},$$

где $p = r^2$ и $q = z^2$.

Пользуясь этой формулой, можно произвести расчёт, не выражая функцию F в аналитической форме. Экспериментальная кривая $\Phi_1(z)$ строится как кривая $F(q)$, а дифференциальная кривая $F'(q)$ находится графически. Значения произведений $F'(q)$ на $(q-p)^{-1/2}$ вычисляются для ряда произвольно выбранных величин p вдоль абсциссы q и строятся в виде кривых. Площади под каждой из таких кривых, от p до ∞ , определяют ординаты искомой кривой $f(p)$.

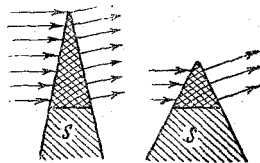


Рис. 15. Рассеяние под малыми углами наружным слоем сильно поглощающего вещества.

Влияние профиля краёв щелей на рассеяние под малыми углами рассматривал Кратки²⁰. Несмотря на то, что в случае острых краёв щели в рассеянии участвует большее количество вещества (рис. 15), острые края предпочтительнее тупых, ибо, как показал Кратки, рассеяние под малыми углами наружным слоем тупого края значительно больше рассеяния наружным слоем острого края. Конечно, реальные обстоятельства сложнее, так как вершина края всегда закруглена, но необходимость острых краёв несомненна.

Для сокращения экспозиции Гинье^{18, 39} использовал фокусирующие монохроматоры в виде изогнутых кристаллов. На рис. 16 представлено расположение его аппаратуры. Отражённый от изогнутого монокристалла (например, кварца) первичный пучок рентгеновских лучей фокусируется на плёнку в виде тонкой черты. Щель A_2 защищает образец от паразитных лучей, рассеянных монохроматором, не обрезая рабочего первичного пучка. Наиболее удобное расположение образца — посредине между кристаллом и плёнкой. Ловушка для первичного пучка делается не из свинца, но из менее поглощающего металла с таким расчётом, чтобы она пропускала часть энергии первичного пучка и по его интенсивности, после микрофото-

метрирования, можно было бы делать количественные сравнения различных рентгенограмм (например, для лучей Cu K_α удобна ловушка из медной пластинки 0,2 мм толщиной). Камера с образцом и плён-

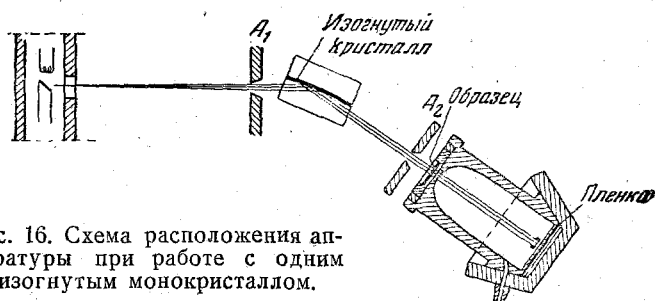


Рис. 16. Схема расположения аппаратуры при работе с одним изогнутым монокристаллом.

кой вакуумная, с окошком из алюминиевой фольги толщиной 0,01 мм. Шлиф служит кассетой для плёнки. В случае исследования жидкости

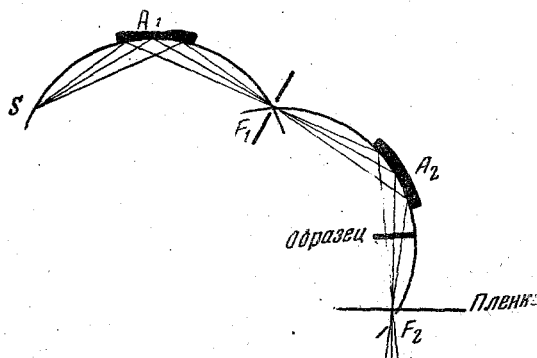


Рис. 17. Схема расположения аппаратуры при работе с двумя изогнутыми монокристаллами; A_1 , A_2 — изогнутые монокристаллы, S — источник рентгеновских лучей.

последняя наливается между двумя слюдяными окошками. Процедура установки следующая: сначала устанавливается монохроматор; щель A_1 регулирует расходимость пучка, которая не должна превышать 20—30'; в этом случае раствор щели A_2 составляет несколько сотых миллиметра. Всё это контролируется фотографически, сначала с максимально открытой щелью A_2 , затем со щелью, касающейся первичного пучка. Наконец, устанавливается камера, причём ловушка передвигается путём вращения камеры вокруг вертикальной оси, проходящей через образец. После надевания шлифа с кассетой производится контрольная съёмка без образца для того, чтобы убедиться в отсутствии всякой вуали.

В последней работе Гинье⁴⁰, стремясь ещё более уменьшить паразитное излучение, употреблял установку с двумя изогнутыми монокристаллами, схема которой дана на рис. 17. Расстояние между образцом и плёнкой было равно 100 мм.

Коллимационная ошибка в обоих расположениях Гинье велика, так как он пользуется как бы узкой длинной щелью.

Чрезвычайно интересны попытки использовать преимущества ионизационной регистрации рентгеновских лучей. Дюмонд³⁸, например, предложил установить образец между двумя монокристаллами и путём вращения второго кристалла последовательно направлять в счётчик элементарных частиц (или в ионизационную камеру) все лучи, как рассеянные под малыми углами, так и первичный пучок (рис. 18). Вычитая из полученной кривой интенсивности кривую интенсивности первичного пучка, определённую таким же путём, но без образца, можно проследить рассеяние вплоть до очень малых углов (согласно данным Алисона и Парата для кристаллов кальцита до углов $\varphi = 20''$). Щель счётчика должна быть для этого достаточно широкой.

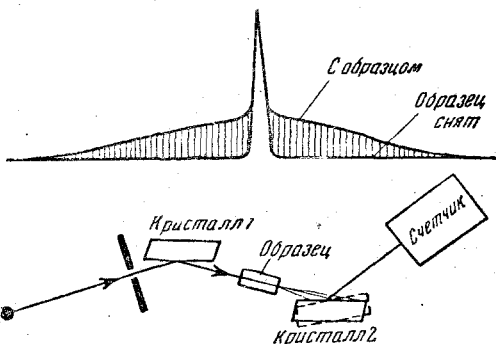


Рис. 18. Регистрация рассеяния под малыми углами с помощью двух монокристаллов и счётчика.

Аналогичное расположение предложено и другими авторами^{41—43}. Совсем недавно Уоррен⁴⁴ предложил следующий метод измерения радиуса сферических равновеликих частиц с помощью

двух монокристаллов кальцита и счётчика с широкой щелью. Измеряются относительные интенсивности лучей, попадающих в счётчик в трёх случаях: 1) после отражения только от двух монокристаллов, установленных последовательно в параллельном положении (I_0); 2) с исследуемым образцом (в виде тонкой пластинки), расположенным между обоими монокристаллами (I_1), когда в счётчик попадают только лучи, отражённые от второго монокристалла, и не попадают, следовательно, лучи, рассеянные образцом под малыми углами; 3) с образцом, расположенным после второго монокристалла, непосредственно перед счётчиком (I_2), когда счётчик регистрирует также и луч, рассеянный под малыми углами. Очевидно, что

$$I_1 = I_0 e^{-(\mu + \mu')m} \quad \text{и} \quad I_2 = I_0 e^{-\mu m},$$

где μ — обычный массовый коэффициент поглощения, μ' — добавочный массовый коэффициент поглощения, обусловленный рассеянием под малыми углами, и m — рассеивающая масса образца в см^3 .

Логарифмируя, легко найдём:

$$\mu' = \frac{1}{m} \ln \frac{I_2}{I_1} = \mu \frac{\ln \left(\frac{I_2}{I_1} \right)}{\ln \left(\frac{I_0}{I_2} \right)}.$$

Далее Уоррен показал, что этот добавочный коэффициент μ' пропорционален радиусу частиц R и их внутренней плотности ρ :

$$\mu' = 0,0108 \lambda^2 \rho R.$$

Таким образом, радиус частиц R легко определяется по трём относительным интенсивностям I_0 , I_1 и I_2 .

Последние примеры говорят о том, что использование двух монокристаллов для изучения рассеяния под малыми углами является многообещающим. Следует отметить, что идея употребления для целей структурного анализа двойного спектрографа в сочетании с ионизационной регистрацией рассеянных рентгеновских лучей, причём второй монокристалл выполняет роль как бы своеобразной диафрагмы, впервые была предложена в Советском Союзе акад. А. А. Лебедевым ещё в 1937 г., т. е. значительно раньше, чем американскими учёными⁴⁵.

IV. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕНТГЕНОГРАММ

А. Рассеяние «рыхлыми» системами частиц

Рассмотрим, прежде всего, наиболее простой случай рыхло упакованного монодисперсного порошка (с частицами одинаковой формы и размеров), т. е. случай «твёрдого тела газообразного типа». Типичным примером такого тела является слабый раствор вещества с большими молекулами. Очевидно, что теоретические условия, принятые Дебаем для газа и лежащие в основе формул (6), (16) и (19), будут в этом случае выполняться, и эти формулы следует использовать для интерпретации рентгенограмм.

Логарифмируя уравнение (19) и подставляя значение $k = 2\pi \frac{\varphi}{\lambda}$, получим:

$$\lg I_{\infty} = \lg N n^2 - \frac{k^2 R_0^2}{3} \lg e = \lg N n^2 - 5,715 \frac{R_0^2}{\lambda^2} \varphi^2. \quad (20)$$

Следовательно, зависимость между логарифмом интенсивности и квадратом угла рассеяния будет выражаться прямой линией, причём угловой коэффициент этой прямой (α) однозначно определяет радиус вращения частиц R_0 :

$$-\alpha = 5,715 \frac{R_0^2}{\lambda^2}, \text{ откуда } R_0 = 0,416 \lambda \sqrt{-\alpha}, \quad (21)$$

а в случае употребления лучей $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,539 \text{ \AA}$)

$$R_0 = 0,644 \sqrt{-\alpha}.$$

Таким образом, в случае монодисперсного порошка после микрофотометрирования рентгенограммы и построения кривой интенсивности следует вычертить график $(\lg I_{\infty}, \varphi^2)$ или ещё проще график $(\lg I_{\infty}, r^2)$, где r — расстояние в миллиметрах на плёнке от центра первичного

пучка⁴⁶ (в этом случае изменится лишь коэффициент при $\sqrt{-a}$ в выражении (21)). По наклону этой прямой легко определяется радиус вращения частиц. Для дальнейшей интерпретации необходимо привлечение других данных. Например, если $R_0 = 20 \text{ \AA}$, то этот радиус вращения соответствует или сферической частице с радиусом в $26 \text{ \AA}$, или эллипсоиду вращения длиной $84 \text{ \AA}$ и диаметром $25 \text{ \AA}$, или цилиндру диаметром $55 \text{ \AA}$ и высотой $14 \text{ \AA}$ и т. д.

Наиболее точные результаты можно получить таким способом при исследовании крупных молекул вследствие их одинаковой формы. Знание молекулярного веса этих молекул позволит получить данные об их форме.

В качестве примера можно привести исследование методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами слабых растворов альбумина³⁹, гемоглобина⁴⁷ и химотрипсина (в подкисленной воде)³³.

По наклону прямой ($\lg I_{\infty}, \varphi^2$) был определен радиус вращения альбумина (рис. 19), оказавшийся равным $R_0 = 20 \text{ \AA}$. В случае сферической формы молекулы альбумина её радиус равнялся бы $26,2 \text{ \AA}$, объём $74\,000 \text{ \AA}^3$ и молекулярный вес (по плотности альбумина, равной 1,3) $58\,500$. Эта цифра выше получающейся на основании других физико-химических данных. Отсюда можно сделать вывод, что предположение о сферической форме молекулы альбумина неверно. Если принять форму вытянутого эллипсоида с отношением осей $v = 2,4$, то молекулярные веса совпадают. В этом примере, в котором объём частицы был известен заранее из других данных, рассеяние под малыми углами позволило определить её форму.

Для молекулы гемоглобина таким же методом был получен радиус вращения $R_0 = 23 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$. Перутц⁴⁸, определяя форму молекул гемоглобина, нашёл её цилиндрической с диаметром $57 \text{ \AA}$ и высотой $34 \text{ \AA}$, что соответствует радиусу вращения ровно в $23 \text{ \AA}$.

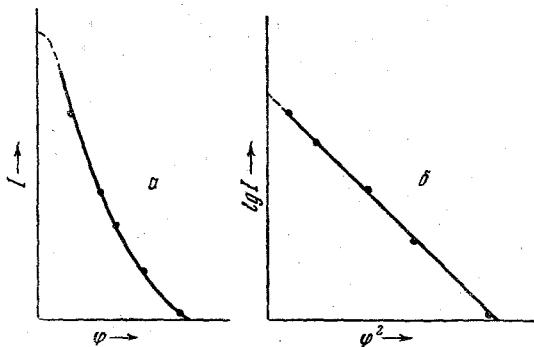


Рис. 19. Определение радиуса вращения молекул альбумина по наклону прямой ($\lg I, \varphi^2$). а—кривая интенсивности ($I(\varphi)$), б—кривая ($\lg I, \varphi^2$).

Определить форму частицы в общем случае очень трудно. Теоретически для этого возможно применить три способа:

1) Продолжая прямую линию ($\lg I_\infty, \varphi^2$) до её пересечения с осью ординат ($\varphi^2=0$), найдём отрезок $\lg Nn^2$. Зная интенсивность первичного пучка по рассеивающей массе образца, определим число частиц, N , и затем число электронов в каждой частице, n . При этом

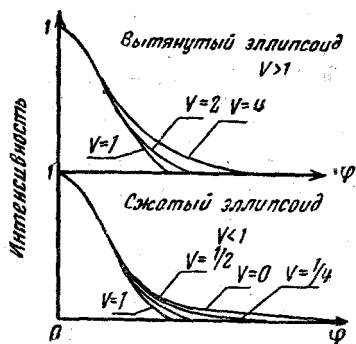


Рис. 20. Кривые рассеяния частицами эллипсоидальной формы при различном отношении осей.

интенсивность I_∞ должна быть выражена в абсолютных электронных единицах. Объем частицы, определённый по числу содержащихся в ней электронов, и её радиус вращения дадут возможность получить сведения о её форме (отношении осей и т. п.).

2) Можно рассмотреть, например, случай эллипсоида вращения и построить кривые рассеяния (I_∞, φ) для одного и того же радиуса вращения R_0 (полученного экспериментально), но для различных отношений осей φ . Совпадая при малых углах, эти кривые расхо-

дятся с увеличением φ . Вытянутые ($v > 1$) и сжатые ($v < 1$) эллипсоиды дадут разные семейства кривых. Сравнивая их форму с экспериментальной кривой, можно принципиально определить форму частицы. К сожалению, однако, различие между кривыми очень незначительно (рис. 20), и такая процедура требует недостижимой точности экспериментальных кривых.

3) Третий способ, предложенный Кратки, был описан выше (см. рис. 7).

Более простым является случай одинаково ориентированных вытянутых частиц. Для них применимы формулы (16), и форма частиц определяется сравнительно легко. Такие расчёты проводились неоднократно при изучении высокоориентированных полимеров (вискоза, волокна нейлона, сильно растянутая резина, ацетат целлюлозы и т. д.). Фанкухен и Марк исследовали таким образом процесс волочения волокон²⁵.

Переход от монодисперсного порошка к частицам разных размеров сразу усложняет кривую рассеяния под малыми углами и, следовательно, затрудняет её толкование. Каждый размер частиц даст своё рассеяние согласно формуле (19), свою прямую на графике ($\lg I_\infty, \varphi^2$) и все они, складываясь, образуют кривую, обращённую выпуклостью к началу координат. Только при очень малых и самых больших углах можно ожидать прямолинейных отрезков в результате рассеяния самыми большими и самыми маленькими частицами соответственно. Если N_i частиц, содержащих n_i электронов, имеют ра-

диус вращения R_i , то средний радиус вращения определится по формуле

$$R_m^2 = \frac{\sum N_i n_i^2 R_i^2}{\sum N_i n_i^2}.$$

Это показывает, что большие значения R_i доминируют, так как им соответствуют и большие значения n_i .

В случае дискретного ряда размеров к интерпретации рентгенограмм можно подходить следующим образом. Продолжая прямолинейную часть кривой ($\lg I_\infty, \varphi^2$) при наибольших углах до пересечения с осью ординат, найдём по её наклону наименьший радиус вращения частиц, R_1 . Вычитая интенсивность (не логарифм интенсивности) излучения, рассеянного частицами с радиусом R_1 , из всей кривой, получим кривую рассеяния всеми частицами кроме частиц радиуса R_1 . К ней применим ту же процедуру, пока в результате вычитания не получим прямой линии, определяющей своим наклоном радиус вращения на наибольших частиц. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, позволяют определить относительные количества частиц каждого размера. В случае большого набора размеров возможно построение по точкам кривой распределения частиц по размерам.

Такой графический метод обработки кривых был применён автором настоящей статьи при исследовании микропористых силикатных материалов. На рис. 21 представлена одна из полученных автором кривых ($\lg I_\infty, r^2$), из которой удалось определить два радиуса вращения, $R_1 = 56 \text{ \AA}$ и $R_2 = 115 \text{ \AA}$.

Этот же метод применялся Иелинеком, Соломоном и Фанкухеном⁴⁹ при интерпретации рентгенограмм геля алюмокремнезёма и аморфного

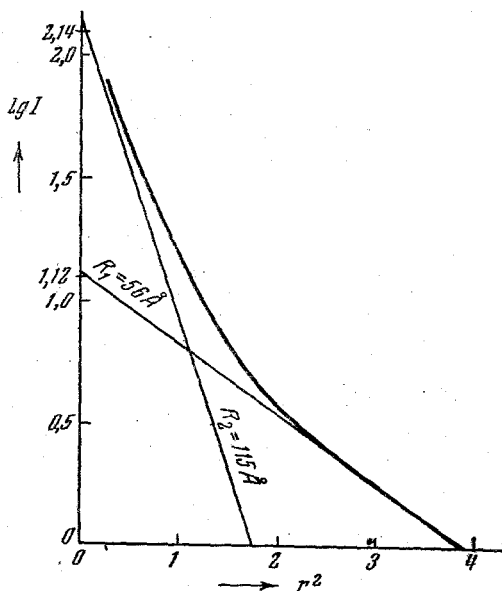


Рис. 21. Обработка кривой рассеяния методом касательных. Случай частиц двух размеров.

Таблица I

Ординаты	$\Delta \lg I$	Δr^2	Наклон ($\Delta \lg I / \Delta r^2$)	R	R^3	$\frac{K}{R^3} \cdot 10^4$	Относительное количество
K_1 0,61	0,484	630	0,000769	10	1 000	6,10	0,194
K_2 4,3	1,633	457	0,00358	22	10 600	4,06	0,129
K_3 39	2,591	240	0,0108	37	50 600	7,71	0,245
K_4 115	3,061	140	0,0219	54	157 000	7,32	0,232
K_5 140	3,146	107	0,0294	62	238 000	5,88	0,186
K_6 48	2,681	33	0,0812	103	1 092 000	0,44	0,014
Итого						31,51	1,000

угля. Рис. 22 и таблица I иллюстрируют их результаты для геля алюмокремнезёма. Результаты эти были использованы для построения кривой распределения по размерам и для вычисления площади внутренней поверхности образца.

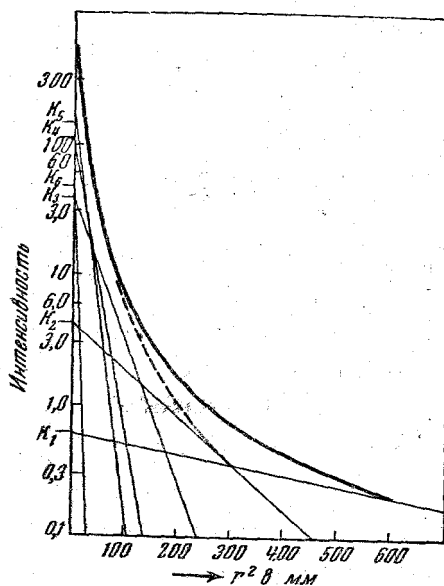


Рис. 22. Обработка кривой рассеяния методом касательных. Случай частиц шести размеров.

Следует сразу же отметить, что такой графический метод интерпретации рентгенограмм, во-первых, требует точного определения кривой рассеяния для наибольших углов и, во-вторых, может привести к значительным ошибкам в случае наличия в образце крупных частиц, рассеяние которыми не улавливается благодаря близости к первичному пучку; наблюдаемое рассеяние от небольшого числа мелких частиц может быть легко приписано всему образцу. Это хорошо видно из таблицы II, иллюстрирующей, как быстро уменьшается интенсивность с возрастанием радиуса частиц. Поэтому следует тщательно контролировать предел применимости графического метода.

Кривые распределения сферических частиц по размерам (или по их массе) в случае различных типов распределения выра-

Таблица II

Радиус частиц (в Å)	25	50	100	200	400
Угол рассеяния, при котором интенсивность уменьшается вдвое (в минутах)	63,0	31,5	15,8	7,8	3,9

жаются уравнениями вида (12) и (14)²⁸. Для их практического применения необходимо согласовать постоянные α и β с экспериментальными данными таким образом, чтобы кривые $I_M(R)$, определяемые уравнениями (13) и (15), совпали бы с экспериментальными кривыми рассеяния. Это можно сделать одним из следующих двух графических методов:

1) Совмещением экспериментальной кривой с одной из серий стандартных кривых, вычисленных по уравнению (13) или (15) для различных значений α и β (рис. 23 и 24).

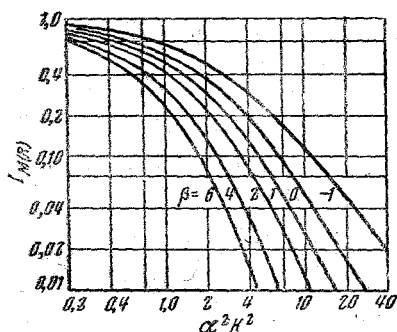


Рис. 23. Стандартные кривые в случае максвелловского распределения частиц.

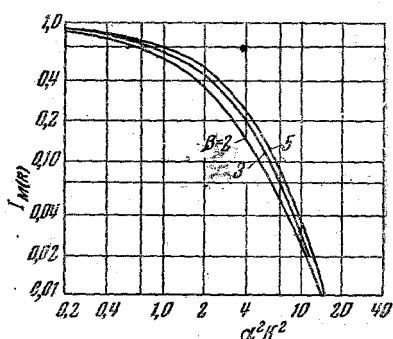


Рис. 24. Стандартные кривые в случае гауссовского распределения частиц.

Экспериментальные кривые в этом случае вычерчиваются в координатах $(\lg I, \lg k^2)$, а стандартные кривые — в координатах $(\lg I, \lg \alpha^2 k^2)$; β определяется из стандартной кривой, а α — по положению оси $\lg k^2$ экспериментальной кривой относительно оси $\lg \alpha^2 k^2$ стандартной кривой, после чего с помощью уравнения (12) или (14) находится кривая распределения. Если ни одна из стандартных кривых не подойдет, экспериментальную кривую можно совмещать по частям, каждая из которых должна хорошо совпасть с одной из стандартных кривых. Параметры определяются как и раньше, а при построении общей кривой распределения следует учитывать относительные интенсивности составляющих кривых. Вся процедура занимает не более 30 минут.

2) Изменением экспериментальной кривой до её превращения в прямую. Уравнение (13) можно написать в логарифмическом виде

$$\lg I_{M(R)} = \lg B - \frac{\beta+4}{2} \lg \left[k^2 + \frac{3}{\alpha^2} \right], \text{ где } B = \text{const.}$$

Очевидно, что зависимость $\lg I_{M(R)}$ от $\lg \left[k^2 + \frac{3}{\alpha^2} \right]$ выражается прямой линией, по наклону которой, равному $-\frac{\beta+4}{2}$, можно опреде-

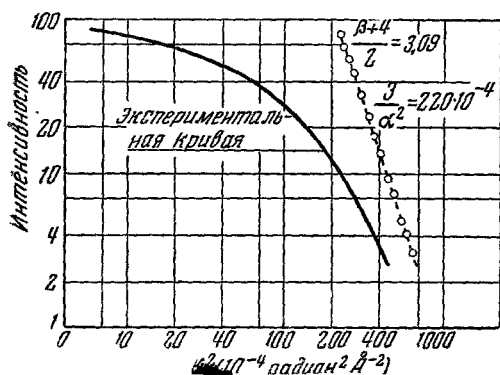


Рис. 25. Нахождение постоянных α и β путём выпрямления экспериментальной кривой.

ить β . Прямо построить график нельзя, так как α является также неопределённым параметром. Поэтому следует построить график зависимости $\lg I_{M(R)}$ просто от $\lg k^2$ и затем прибавлять к k^2 различные значения $\frac{3}{\alpha^2}$, пока не получится прямая линия. На рис. 25 дано такое построение: при $\frac{3}{\alpha^2} = 220 \cdot 10^{-4} \text{ рад}^2 \text{ \AA}^{-2}$ экспериментальные точки

ложатся на прямую линию. Найденные значения α

и β подставляются опять в (12). При таком способе нахождения параметров иногда также приходится расчленять экспериментальную кривую на части и «выпрямлять» их отдельно.

Средний радиус частиц, R_m , легко вычисляется по параметрам α и β . Его значения даны в таблице III. Интересно отметить, что $\frac{R_m}{\alpha}$ меняется почти точно линейно с β при $\beta \geq 1$.

Таблица III

β	0	1	2	3	4	5
$\frac{R_m}{\alpha}$	0,227	0,693	1,183	1,617	2,176	2,674

Рассматривая рис. 23 и 24, можно видеть, что все стандартные кривые имеют довольно плоский участок при очень малых углах, изогнутую часть при средних углах и крутую линейную при наибольших углах. Так как измерение абсолютной интенсивности сопряжено

со значительными трудностями, то сравнение основывается не на абсолютных значениях ординаты, но на общей форме кривых. Существенно поэтому определять экспериментальную кривую не только в последней (крутой линейной) части, но и в области углов, включающих её изгиб.

На рис. 26 дана кривая распределения частиц по их массе для геля глинозёма, полученная Шаллом и Россом²⁸; соответствующая экспериментальная кривая интенсивности была приведена на рис. 25. Средний размер частиц получился равным $36 \text{ \AA}$, что очень хорошо совпадает со средним размером дисперсных кристалликов, определённых по расширению дифракционных линий в области обычных углов, который был равен $38 \text{ \AA}$. Таким же способом были получены кривые распределения для двух гелей кремнезёма⁵⁰, полученных различными способами, с добавками до 20% Al_2O_3 . Для первого геля средний диаметр частиц возрастал по мере увеличения содержания Al_2O_3 от $31,5$ до $43,5 \text{ \AA}$, а для второго от $58,3$ до $65,7 \text{ \AA}$. Вычисленная отсюда удельная поверхность оказалась на 30% больше поверхности, определённой по поглощению газа, что авторы объясняют экранированием части поверхности при контакте частиц. Зависимости удельной поверхности от содержания Al_2O_3 в обоих случаях совпадают.

Этими двумя примерами и ограничивается, однако, применение метода использования стандартных кривых. Кривые настолько близки по форме друг к другу, что выбор между ними обычно бывает весьма труден, не говоря уже о выборе между различными типами распределений и ошибками, вносимыми пренебрежением относительно небольшим числом частиц экстремальных размеров. Вообще возможны другие, более сложные, типы распределений частиц по размерам, которые к тому же могут отличаться и по форме. Всё это заставляет требовать предельно точных экспериментальных данных, ещё недостижимых в данное время, что, как мы указывали выше, затрудняет также применение стандартных кривых, предложенных теми же авторами для частиц несферической формы.

Таким образом, метод интерпретации дифракционных картин под малыми углами, основанный на подборе определённых типов распределения частиц по размерам, является пока малоэффективным. Несмотря на большую приближённость метода графического разложения кривой рассеяния на ряд кривых этот метод при соблюдении известной осторожности является до сих пор единственным, приводящим к удовлетворительным результатам при исследовании рыхлой системы не взаимодействующих частиц.

Таким образом, метод интерпретации дифракционных картин под малыми углами, основанный на подборе определённых типов распределения частиц по размерам, является пока малоэффективным. Несмотря на большую приближённость метода графического разложения кривой рассеяния на ряд кривых этот метод при соблюдении известной осторожности является до сих пор единственным, приводящим к удовлетворительным результатам при исследовании рыхлой системы не взаимодействующих частиц.

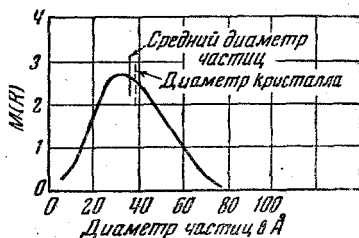


Рис. 26. Кривая распределения частиц геля кремнезёма.

В. Рассеяние плотно упакованными системами частиц

При сближении друг с другом частиц дисперсного порошка возникает интерференция между волнами, рассеянными различными частицами, которая приводит к появлению интерференционного максимума при $kR = 2,5$ (рис. 4) и к возрастанию его вплоть до полного отделения от рассеяния под минимальными углами. Дифракционная картина при этом вырождается в диффузное кольцо, аналогичное тому, которое мы наблюдаем под большими углами при рассеянии рентгеновских лучей жидкостями или стёклами («твёрдые тела жидкостного типа»). В этом случае применимы формулы (7) и (8). Кроме того, следуя Кратки²⁰, можно разбить кривую рассеяния на две части — под малыми углами и под минимальными углами — и из каждой извлечь сведения о размерах частиц; диаметр диффузного кольца (рассеяние под малыми углами) должен соответствовать при этом углу, связанному соотношением (4) со средним расстоянием между соседними рассеивающими центрами, что при плотной упаковке сферических частиц определяет приблизительно их средний диаметр. Оба эти пути обработки экспериментальных данных использованы различными авторами, и мы сейчас вкратце остановимся на их результатах.

Юдович²⁸ исследовал образцы коллоидального золота, размеры частиц которого предварительно измерялись с помощью электронного микроскопа. Употребляя мягкое излучение алюминия ($\lambda = 8,32 \text{ \AA}$), он нашёл на кривой рассеяния под малыми углами ряд максимумов при $k^2 = 0,85 \cdot 10^{-4}$, $4,2 \cdot 10^{-4}$, $11,5 \cdot 10^{-4}$ и $20,5 \cdot 10^{-4} \text{ радиан}^2 \text{ \AA}^{-2}$. Сравнивая положение этих максимумов с их положением на теоретической кривой, построенной с помощью соотношения (7), на которой они располагаются при $kR = 2,5$; 5,8; 9,1; 12,3 $\text{радиан} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (на рис. 4 показаны только первый интерференционный максимум и первый максимум формы), Юдович определил следующие значения радиуса частиц:

$$R = \frac{2,5}{\sqrt{0,85 \cdot 10^{-2}}} = 271 \text{ \AA},$$

$$R = \frac{5,8}{\sqrt{4,2 \cdot 10^{-2}}} = 283 \text{ \AA},$$

$$R = \frac{9,1}{\sqrt{11,5 \cdot 10^{-2}}} = 260 \text{ \AA},$$

$$R = \frac{12,3}{\sqrt{20,5 \cdot 10^{-2}}} = 272 \text{ \AA}.$$

Несмотря на хорошие совпадения этих величин между собой, все они значительно превышают значение радиуса частиц, определённого с помощью электронного микроскопа и равного $232 \text{ \AA} \pm 11\%$. Автор объясняет это расхождение сдвигом всех максимумов в сторону меньших значений k^2 , и их сглаживанием вследствие наличия коллима-

ционной ошибки, которая обсуждалась выше (см. рис. 13), а также вследствие неоднородности частиц по размерам. Такой сдвиг к меньшим углам рассеяния должен дать преувеличенные значения для размера частиц.

При определении размера тех же частиц по наклону касательной, проведённой к кривой рассеяния при минимальных углах, был найден радиус

$$R = 248 \text{ \AA}.$$

Гинье⁵¹ исследовал гемоглобин в красных кровяных шариках лошади. В отличие от случая слабого раствора гемоглобина кривая рассеяния под малыми углами имела отчётливый максимум около угла $0,025$ радиана (рис. 27), что соответствует среднему расстоянию между центрами соседних молекул гемоглобина около $62 \text{ \AA}$, и свидетельствует об их более или менее плотной упаковке в кровяных шариках. Так как в кристаллическом гемоглобине период идентичности колеблется в зависимости от степени гидратации от 36 до $51,4 \text{ \AA}$, то в шариках, видимо, имеется излишнее количество воды, нарушающее отчасти порядок, и расположение молекул гемоглобина в них будет промежуточным между упорядоченным расположением в твёрдом кристалле и беспорядочным расположением в слабом растворе. Несколько ранее Перутц⁵² предложил модель, по которой молекулы гемоглобина в кровяных шариках находятся в контакте и их диаметр равен $75 \text{ \AA}$, что лишь немного отличается от $62 \text{ \AA}$, полученных Гинье.

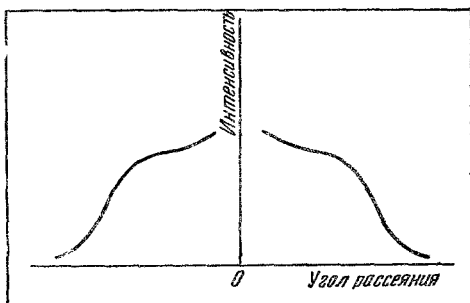


Рис. 27. Кривая рассеяния гемоглобина в красных кровяных шариках лошади.

Кривая рассеяния раствора гемоцианина^{19, 40} в отличие от гемоглобина совершенно не менялась с концентрацией и имела небольшую горизонтальную площадку при минимальных углах и резкий спад интенсивности вплоть до нуля с увеличением угла. Дифракционная кривая, следовательно, отражает неизменное расположение молекул внутри каких-то частиц, не завися от расстояния между частицами. Электронный микроскоп обнаружил⁵³ образования из $4-6$ плотно упакованных палочек, диаметр которых равнялся примерно $200 \text{ \AA}$. Площадка на кривой рассеяния под малыми углами соответствует $230 \text{ \AA}$.

Кратки²⁰ исследовал рассеяние под малыми углами волокнами природного рами и регенерированной целлюлозы (вискозы) с различной

степенью набухания. Исходя из своей модели тонкослойной плотной упаковки и используя представление о рассеянии под малыми и минимальными углами, автор определил среднее значение расстояния, складывающегося из толщины слоя и щели, для рами ($61 \text{ \AA}$) и для вискозы ($80 \text{ \AA}$), причём рассеяние вискозой под малыми углами было значительно интенсивнее, а под минимальными — значительно слабее, чем рами. Первое автор объясняет большим количеством щелей в регенерированной целлюлозе (до 15—20% общего объёма) сравнительно с рами (2—3%), причём щели согласно принципу Бабинье рассматриваются им как рассеивающие центры, а второе — правильным ростом волокон рами и неправильным ростом их в регенерированной целлюлозе. Толщина слоя и щели для рами ($61 \text{ \AA}$) хорошо совпадает с измерениями другими методами (например, по линейному расширению), в то время как, если пренебречь внешней интерференцией, т. е. считать систему рыхлой, получается преувеличенное значение — около $200 \text{ \AA}$. Экспериментально найденную зависимость интенсивности рассеяния под малыми углами от степени набухания регенерированной целлюлозы Кратки убедительно объяснил на основании своих теоретических предпосылок, вновь выявив необходимость учёта внешней интерференции.

Более подробное рассмотрение работ Кратки заставляет утверждать, что хотя автор и исходил при построении теории из специальных моделей плотно упакованных частиц, предусматривая различные формы, размеры и распределения частиц, практическое значение имели лишь чисто качественные выводы из его довольно громоздких формул. Количественные результаты были получены им весьма приближённо и относятся к средним значениям размера частиц. Так же как и раньше, здесь налицо — явное отставание точности экспериментальных данных от тонких теоретических построений. Повидимому, в сложной области плотно упакованных частиц различной формы вообще возможно получить лишь очень приближённые, почти качественные характеристики, которые, однако, могут играть существенную роль при изучении субмикроскопического строения веществ, особенно в сочетании с другими физико-химическими методами исследования.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большое внимание, уделяемое в настоящее время физиками явлению диффузного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, показывает важность исследования объектов, которые слишком велики для исследования обычными методами рентгеновского структурного анализа и слишком малы для микроскопического изучения. Наряду с электронным микроскопом создаётся новая методика для изучения таких объектов. В отличие от электронного микроскопа её применение к материалам с высоким электрическим сопротивлением

не вызывает никаких затруднений и не требует такой подготовки образца, которая может вызвать нарушение субмикроскопической структуры.

Очень важные макроскопические свойства многих технических материалов зависят от их субмикроскопического зернистого строения. Особенно чётко это видно на примере исследования металлов и их сплавов, механическая прочность которых, электрические и магнитные свойства, пластичность и т. п. могут иногда резко меняться при тепловом или ином воздействии без какого-либо заметного изменения их атомного строения. Гинье^{18, 39}, например, исследовал пересыщение ряда твёрдых растворов при их термической обработке, вызывающее значительные изменения механических свойств. Рентгенограммы, снятые под обычными углами, не выявили никаких изменений вплоть до выпадения избыточных атомов растворённого металла в осадок. В то же время рентгенограммы сплавов Al — Cu и Cu — Be, снятые под малыми углами, показали, что перед выпадением атомы меди и бериллия собираются в рои, расположение которых определяется ориента-

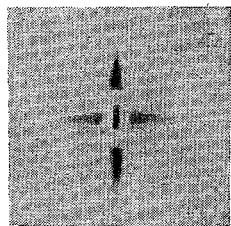


Рис. 28. Рассеяние под малыми углами сплавов Al с 5% Cu.

цией кристаллов сплава; в монокристаллическом образце сплава Al с 5% Cu, например, форму этих роёв можно определить по форме дифракционной картины под малыми углами (рис. 28): рои представляют собой плоские образования, расположенные в плоскостях куба кристалла, и по дифракционной картине можно проследить за изменением их размеров (диаметра и толщины) с температурой. В другом случае (сплавы Al — Ag, Al — Zn) рои атомов не имеют определённой формы и ориентации, что видно из симметричной дифракционной картины рассеяния под малыми углами, получающейся в виде размытого кольца; последнее говорит о том, что рои расположены близко друг к другу — налицо «местное» собирание атомов перед их общим выпадением в осадок. Также, очевидно, можно заметить первые следы так называемой «усталости металлов» до того, как это явление станет заметным под микроскопом или скажется на картине атомного расположения.

Другими областями применения новой методики являются волокнистые материалы, где с помощью рассеяния под малыми углами можно изучать размеры и форму мицелл или фибрил, а также контролировать производство искусственных волокон; асбесто-подобные материалы, диэлектрики и смазочные вещества, в которых важнейшие свойства определяются роеобразованием атомов или молекул; играющая всё большую и большую роль область высоких полимеров; материалы, из которых строятся живые организмы (мышечные волокна); катализаторы всякого рода, внутренняя поверхность кото-

рых зависит от размеров и формы субмикроскопических пор (рассеяние под малыми углами вводится в настоящее время как метод контроля при производстве синтетического каучука и синтетического бензина⁵⁴), различные глины, молекулярная природа которых изучена с большой точностью, но свойства которых определяются агрегатами из отдельных молекул, имеющими коллоидальные размеры; большие молекулы, о которых говорилось выше, в частности гигантские белковые молекулы; микропористые материалы всякого рода и т. д.

Этого беглого перечня вполне достаточно, чтобы подчеркнуть важную практическую роль, которую может сыграть применение новой методики в самых разнообразных научных и промышленных областях. При разрешении этих разнообразных проблем, связанных с субмикроскопическим строением вещества, осуществляется самая тесная связь между наукой и техникой. Подробное описание экспериментальных работ и результатов, полученных с помощью метода рассеяния на малые углы во всех только что перечисленных областях, не входило в задачу автора. По обширности и разносторонности материала такая задача должна являться предметом отдельной статьи. Целью настоящего обзора является лишь привлечение внимания инженеров и научных работников к этому новому физическому методу, экспериментальные трудности которого невелики; применение которого наряду с другими методами может принести несомненную пользу.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, J. Math. Phys. Mass. 4, 133 (1925).
2. F. Zernike u. J. Prins, Zeits. f. Physik 41, 181 (1927).
3. P. Debye, Physik. Zeits. 28, 135 (1927); 31, 348 (1930).
4. N. Gingrich a. B. Warren, Phys. Rev. 46, 248 (1934).
5. J. Biscoe a. B. Warren, J. Applied Phys. 13, 364 (1942).
6. H. Brusset, J. Devaux et A. Guinier, Comp. Rend. Acad. Sci., Paris, 216, 152 (1943).
7. D. Riley, Proc. Conference Ultra-fine structur of coals and cokes, 232—239, 254—265, The British Coal Utilisation Research Association, London, 1944.
8. P. Krishnamurti, Indian J. Phys. 2, 355 (1928); 2, 491 (1928); 3, 303 (1929); 5, 473 (1930).
9. H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose, Springer, Berlin, 139, 1932.
10. S. Hendricks, Zeits. Krist., Mineral, Petrogr. A 83, 503 (1932).
11. B. Warren, J. Chem. Phys. 2, 551 (1934); Phys. Rev. 49, 855 (1936).
12. J. Gray a. W. Zinn, Canad. J. Research 2, 291 (1930).
13. R. Corey a. R. Wyckoff, J. Biol. Chem. 114, 407 (1936).
14. A. Guinier, Comp. Rend. Acad. Sci., Paris, 204, 1115 (1937).
15. H. Penley a. J. Gray, Canad. J. Research 15, 45 (1937).
16. K. Alexopoulos a. S. Peristeraki, Physik. Zeits. 39, 688 (1938).
17. R. Hosseman, Zeits. f. Physik 113, 751 (1939); 114, 133 (1939); Zeits. Elektrochemie 46, 535 (1940).
18. A. Guinier, Ann. der Physik 12, 161 (1939).
19. O. Kratky, J. Polymer Sci. 3, 195 (1948).
20. O. Kratky a. J. Porod, J. Colloid Sci. 4, 35 (1949).

21. G. Vineyard, *Phys. Rev.* **74**, 1076 (1948).
 22. L. Lund a. G. Vineyard, *J. Applied Phys.* **20**, 593 (1949).
 23. K. Iudowitch, *J. Applied Phys.* **20**, 174 (1949).
 24. P. Bergmann, *Phys. Rev.* **74**, 1209 (1948).
 25. J. Fankuchen a. H. Mark, *J. Applied Phys.* **15**, 364 (1944).
 26. J. Fankuchen a. M. Scheider, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 500 (1944).
 27. R. Bear, *Phys. Rev.* **67**, 196 (1945); *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1625 (1945).
 28. C. Shull a. L. Roess, *J. Applied Phys.* **18**, 295 (1947).
 29. L. Roess, *J. Chem. Phys.* **14**, 695 (1946).
 30. L. Roess a. C. Shull, *J. Applied Phys.* **18**, 308 (1947).
 31. O. Kratky u. F. Schossberger, *Zeits. Phys. Chem.* **39**, 145 (1938).
 32. O. Kratky, *Naturwiss.* **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).
 33. O. Kratky u. A. Sekora, *J. makromol. Chem.* **1**, 113 (1943); *Naturwiss.* **31**, 46 (1943); **31**, 91 (1943).
 34. O. Kratky u. A. Wuster, *Zeits. Electrochemie* **50**, 249 (1944).
 35. J. Bernall a. J. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.* **25**, 111 (1941).
 36. R. Bear, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1297 (1944).
 37. B. Wright a. P. Cole, *Rev. Sci. Instr.* **20**, 355 (1949).
 38. W. Dumond, *Phys. Rev.* **72**, 83 (1947).
 39. A. Guinier, *J. chimie phys. et phys.-chim. biol.* **40**, 133 (1943); *Proc. Phys. Soc., London*, **57**, 310 (1945).
 40. A. Guinier, *Bull. Soc. Chim., Belges*, **57**, 286 (1948).
 41. J. Fankuchen a. M. Jellinek, *Phys. Rev.* **67**, 201 (1945).
 42. W. Beeman a. P. Kaesberg, *Phys. Rev.* **72**, 512 (1947).
 43. P. Kaesberg, H. Ritland a. W. Beeman, *Phys. Rev.* **74**, 71 (1948).
 44. B. Warren, *J. Applied Phys.* **20**, 96 (1949).
 45. Отчёты ГОИ за 1938—1939 гг. и ИОНХ АН СССР за 1943—1945 гг.
 46. M. Jellinek a. J. Fankuchen, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **37**, 158 (1945).
 47. G. Fournet et A. Guinier, *Comp. Rend. Acad. Sci., Paris*, **226**, 656 (1948).
 48. J. Boyes-Waston, E. Davidson a. M. Perutz, *Proc. Roy. Soc. A* **191**, 83 (1947) (ссылка по 40).
 49. M. Jellinek, J. Fankuchen a. E. Colomon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 172 (1946).
 50. P. Elkin, C. Shull a. L. Roess, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **37**, 327 (1945).
 51. D. Dervichian, G. Fournet et A. Guinier, *Comp. Rend. Acad. Sci., Paris*, **224**, 1848 (1947).
 52. M. Perutz, *Nature* **161**, 204 (1948) (ссылка по 51).
 53. R. Wyckoff, *Nature* **160**, 153 (1947).
 54. F. Firth, *Rubber Age* **57**, 561 (1945).
-