

А. И. Китайгородский

**Рентгеноструктурный анализ
мелкокристаллических и аморфных тел**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А. И. Китайгородский**
Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А. И. Китайгородский – М.: Книга по Требованию, 2013. – 590 с.

ISBN 978-5-458-51572-6

ISBN 978-5-458-51572-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Глава XI. Целлюлоза	292
§ 1. Вводные замечания	292
§ 2. Элементарная ячейка кристаллитов	294
§ 3. Текстура в волокнах и слоях целлюлозы	296
§ 4. Размеры кристаллитов и степень кристалличности	297
§ 5. Реакции целлюлозы и рентгеновское исследование	300
§ 6. Производные целлюлозы и родственные вещества	301
Глава XII. Рентгеноструктурный анализ тканей животных . . .	314
§ 1. Мышцы	314
§ 2. Нервы	318
§ 3. Кости, зубы и конкременты	319
Глава XIII. Жиры и мыла	323
§ 1. Жирные кислоты	323
§ 2. Триглицериды	324
§ 3. Диглицериды	328
§ 4. Моноглицериды	329
§ 5. Структура мицелл мыла. Водные растворы	331
§ 6. Твердые мыла	335
Глава XIV. Ископаемые угли	339
§ 1. Общая характеристика	339
§ 2. Определение размеров частиц	341
§ 3. Распределение интенсивности около первичного луча . . .	343
Глава XV. Некоторые применения рентгенографии в области изучения неорганических соединений	345
Глава XVI. Перечень применений рентгеноструктурного ана- лиза в металловедении	355
§ 1. Введение	355
§ 2. Атомная структура металлов и сплавов	356
§ 3. Определение диаграмм состояния	358
§ 4. Механическая обработка и отжиг	359
§ 5. Превращения в твердом состоянии	363
Глава XVII. Методы исследования поликристаллических веществ	368
§ 1. Определение формы и размера ячейки аналитическим ме- тодом	368
§ 2. Определение формы и размера ячейки графическим методом	374
§ 3. Проблемы точности определения размеров ячейки кри- сталла	389
§ 4. Некоторые другие систематические ошибки	397
§ 5. Съёмка в фокусирующих камерах	407
§ 6. Методы фазового анализа	411
Таблицы межплоскостных расстояний и относительных интенсив- ностей линий рентгенограмм некоторых поликристалли- ческих веществ	417
Указатель таблиц	579
Алфавитный указатель	587

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\varepsilon = 2\theta$ — угол между первичным и рассеянным лучами.

λ — длина волны рентгеновского излучения, $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$.

I — наблюдаемая интенсивность луча.

k — волновой вектор рассеянного луча, направленный вдоль луча и равный по абсолютной величине $\frac{2\pi}{\lambda}$.

k_0 — волновой вектор падающего луча, $s = k - k_0$.

I_e — интенсивность луча, рассеянного одним электроном.

I_0 — интенсивность падающего луча.

f^0 — атомный фактор.

f — атомный фактор с учетом изотропного теплового колебания атома.

Z — атомный номер (менделеевское число).

hkl — целые числа — индексы дифракции.

$\xi\eta\zeta$ — координаты (относительные) обратного пространства.

F — структурная амплитуда.

F^2 — структурный фактор.

$H = ha^* + kb^* + lc^*$ — вектор обратной решетки.

$a^*b^*c^*$ — осевые векторы обратного пространства.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая читателю книга является непосредственным продолжением книги «Рентгеноструктурный анализ» (Гостехиздат, 1950). Она посвящена рентгеноструктурному исследованию веществ, не являющихся монокристаллами.

Автор ставил перед собой задачу дать ответ на два вопроса: 1) как связать структуру аморфного, квазикристаллического, поликристаллического тела с картиной рентгеновского рассеяния — ответу на этот вопрос посвящена 1-я часть книги; 2) какие экспериментальные данные получены методом рентгеноструктурного анализа в отношении всех классов веществ — этому вопросу посвящена 2-я часть книги.

В соответствии со сказанным 1-я часть представляет собой по сути дела теорию диффракции рентгеновских лучей аморфными, квазикристаллическими и поликристаллическими веществами. Материал, подлежащий включению в эту часть, было довольно легко ограничить.

Меньшей целостностью обладает часть 2-я книги. Экспериментальный материал, полученный методом рентгеновского анализа, находится в тесной связи с теориями строения вещества, а также с нерентгеновскими методами исследования вещества. Все же автор счел необходимым, имея в виду назначение книги, произвести как можно более строгое отделение рентгеновского эксперимента от сопряженных областей знания. Цель 2-й части книги — показать область применения рентгеноструктурного анализа, обрисовать достигнутые им успехи, охарактеризовать перспективы использования рентгеноструктурного анализа в области изучения строения всех веществ, но отнюдь не давать картину состояния структурной теории какой бы то ни было группы веществ. Задачи последнего типа должны решаться иными книгами, посвященными строению металлов или высокополимеров или неорганических веществ и т. д.; в таких книгах рентгеновские исследования займут подобающее им место, но не будут исключительным предметом изложения.

Именно поэтому данная книга не может претендовать на исчерпывающее описание структурных исследований какой бы то ни было группы веществ. Задачей автора был отбор лишь наиболее существенного и характерного материала.

Несмотря на то, что основной областью применения рентгеновского структурного анализа поликристаллов являются металлы и сплавы, богатейший опытный материал, имеющийся в этой области, изложен автором очень кратко. Это сделано вполне сознательно. На русском языке имеются превосходные монографии и учебные пособия, трактующие проблемы рентгеноструктурного анализа в металловедении: это «Рентгенография металлов» Г. С. Жданова и Я. С. Уманского, «Физические основы металловедения» Я. С. Уманского и соавторов, переводная книга Баррета «Структура металлов». Последние две книги вышли совсем недавно. Автор полагал излишним написание большой главы, которая была бы лишь конспектом этих книг, имеющихся в распоряжении советского читателя.

Маленькая глава о применении рентгеноструктурного анализа в металловедении написана не для металловедов, а для читателя, далекого от этой области, но желающего получить некоторое представление о рентгенографии металлов.

В то же время автор надеется, что лица, работающие в области металлов, найдут интересный для себя материал в 1-й части книги. Почти все главы, в которых излагается теория диффракции, содержат новый материал, например по расчету сверхструктур, исследованию порядка в сплавах, определению размеров зерен, измерению напряжений и т. д.

Значительно более подробное изложение применения рентгеноструктурного анализа к высокополимерным углеводородам, целлюлозе, белкам и т. д. продиктовано полным отсутствием литературы по этим вопросам.

За пределами книги осталась техника рентгеноструктурного эксперимента и расчетов, а также аппаратура. Этим вопросам будет посвящена специальная монография автора.

Книга предназначена для более широкого круга читателей, чем «Рентгеноструктурный анализ». Чтение первой части требует знакомства с гл. III «Рентгеноструктурного анализа». Вторая часть носит более самостоятельный характер и предъявляет наибольшие требования к физико-математическим знаниям читателя.

В процессе написания книги автор обращался за консультацией, а также с просьбой о предоставлении оттисков работ к ряду лиц.

Приятным долгом автора является выражение всем этим лицам и прежде всего Я. С. Уманскому, Б. М. Ровинскому, В. А. Каргину, В. И. Касаточкину, М. М. Уманскому своей искренней признательности. Автору были очень полезны ценные советы и замечания рецензентов Б. Я. Пинеса и В. А. Карпова, которым он также выражает свою благодарность.

ЧАСТЬ I

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФФРАКЦИЯ АМОРФНЫМИ, КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕЛАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Не существует конденсированного вещества, которое не обладало бы той или иной степенью порядка в отношении взаимного расположения частиц, из которых оно построено.

Вещество не обладало бы никаким порядком в расположении своих частиц, если бы вектор $\mathbf{r}$, соединяющий центры двух атомов данного сорта, с равной вероятностью принимал бы любое значение. Так как атомы обладают конечными размерами, то этого не может быть даже в простейшем случае произвольного расположения не проникающих друг в друга шаровидных атомов. Возникает простейший ближний порядок, выражающийся в том, что некоторые значения $\mathbf{r}$ встречаются в теле чаще, чем другие.

Более сложным ближним порядком будет обладать система произвольно расположенных молекул. Действительно, даже если молекула не является жесткой (скажем, при свободе поворота около одинарной С—С-связи), расстояния между атомами одной и той же молекулы имеют чаще одни значения, нежели другие, и во всяком случае не любые значения. Подход же атомов разных молекул друг к другу ограничен величиной межмолекулярных радиусов. Следовательно, возникает ближний порядок, более сложный, чем в одноатомном веществе.

Если тело построено из атомов или молекул нескольких сортов, то беспорядок в отношении взаимного расположения может иметь место и в том случае, если центры атомов (молекул) образуют решетку. Ближний порядок характеризуется в этом случае взаимным расположением сортов атомов. Если такой дистанционный ближний порядок всегда имеет место, то «сортовой» ближний порядок может и полностью отсутствовать. Действительно, ничего нет в принципе невероятного в том, чтобы вероятности встретить около атома A атомы сортов A , B , C и т. д. были бы одинаковы.

Ближний порядок можно характеризовать кривой $w(\mathbf{r})$ — вероятностью наличия в теле межатомного расстояния $\mathbf{r}$ между двумя атомами данного сорта.

Ближним (дистанционным) порядком в отношении расположения атомов обладают все тела. Если внутри тела мы не встречаем ни в одном направлении дальнего порядка в расположении частиц,

то такое тело мы назовем *аморфным*. При этом под дальним порядком понимается наличие периодичности в распределении вещества.

Следующая степень упорядоченности может быть названа неориентированным дальним порядком. Если через каждый атом тела можно провести отрезок прямой линии так, чтобы вдоль этого отрезка через одинаковые расстояния (период) встречались эквивалентные атомы, и если эти отрезки не имеют предпочтительного направления, то про такое тело можно сказать, что оно обладает *неориентированным дальним порядком одного измерения*. Беспорядочно расположенные линейные молекулы, построенные из повторяющихся звеньев, являются прототипом неориентированного дальнего порядка одного измерения. Уменьшая длину цепи, мы перейдем от этого случая к аморфному состоянию вещества. Длина цепи характеризует «четкость» дальнего порядка.

Представителем *неориентированного порядка двух измерений* может служить система беспорядочно расположенных плоских сеток, построенных на двух трансляционных векторах. Все упомянутые выше случаи можно объединить термином *изотропные квазикристаллы*.

Каждое поликристаллическое вещество, не обладающее текстурой (изотропное), обладает *неориентированным дальним порядком трех измерений*. Четкость дальнего порядка характеризуется размером кристаллитов.

Разумеется, все упомянутые случаи могут непрерывно переходить друг в друга.

Неориентированный дальний порядок может перейти в *ориентированный дальний порядок*, если трансляционные векторы порядка получают предпочтительные направления. Можно выделить случаи: а) *аксиальная текстура*, б) *плоскостная текстура*. В первом случае имеется особая ось — ось текстуры, во втором — особая плоскость.

Текстура цепей характеризуется распределением углов, образованных осью цепи с осью текстуры (в случае а)) и с плоскостью текстуры (в случае б)). Для цепей возможно сосуществование обеих текстур. В предельном случае, когда все цепи параллельны, возникает *ориентированный порядок одного измерения*. Разумеется, боковое расположение цепей друг по отношению к другу обладает ближним порядком.

Текстура сеток характеризуется распределением углов, образованных нормалью сетки с осью текстуры (случай а)) или с плоскостью текстуры (случай б)). Если нормали будут строго параллельны, то это ещё не даст *ориентированного дальнего порядка двух измерений*. Для него необходимо, чтобы не только нормали, но и трансляционные векторы сетки были параллельны, а лишь расстояние между сетками или взаимное расположение сортов сеток определялось бы ближним порядком.

Таким образом, в отношении сеток возможна еще *полная текстура*, когда имеются предпочтительные направления как для нормали, так и для трансляционных векторов.

В случае кристаллических зерен мы различаем *аксиальную текстуру* — т. е. наличие предпочтительного направления для одного из трансляционных векторов, *плоскую текстуру* — наличие предпочтительной плоскости для одного из векторов и *полную текстуру*, т. е. плоскую текстуру с дополнительным предпочтительным направлением в этой плоскости для второго трансляционного вектора.

В том случае, когда кристаллические зерна параллельны друг другу всеми осями, мы приходим к *ориентированному дальнему порядку трех измерений*. Этот случай, вообще говоря, соответствует строению монокристалла.

Таким образом, характеристиками квазикристаллического тела *) являются следующие данные: 1) Число измерений дальнего порядка n . 2) Размер области, внутри которой имеется этот порядок; в случае, если этот размер варьирует, то распределение областей по размерам $w(A)$, $w(A, B)$ и $w(A, B, C)$ соответственно для $n = 1, 2, 3$, где A, B, C — средние размеры вдоль трансляционных векторов. 3) Форма области (для $n = 2$ и 3). 4) Характеристика ближнего порядка. 5) Периоды идентичности упорядоченных областей. 6) Координаты атомов в элементарных ячейках одного, двух, трех измерений. 7) Текстура: аксиальная, характеризуемая функцией от одной переменной — дисперсией около оси $f(\varphi_a)$; либо плоская, также характеризуемая функцией от одной переменной — дисперсией около нормали $f(\varphi_N)$; либо, наконец, полная текстура, которая должна быть задана функцией двух переменных $f(\varphi_a, \varphi_N)$. 8) Интенсивность и форма тепловых колебаний.

Задача исчерпывающей характеристики квазикристаллического материала на основании рентгеноструктурного исследования является далеко не простой. Однако в принципе картина рентгеновского рассеяния позволяет дать ответ на все приведенные выше восемь вопросов. Надо отметить, что теоретические работы, в которых рассчитывается картина рассеяния от различно упорядоченных квазикристаллических материалов, появились лишь в самые последние годы. Подавляющее большинство экспериментального материала не подвергалось сколько-нибудь подробному анализу. Нам придется поэтому изложить общие соображения о виде картины рентгеновского рассеяния для различно упорядоченных тел, проиллюстрировав их лишь незначительным числом примеров (часть I). Основную же часть рентгеновских исследований квазикристаллических тел мы вынуждены привести в том виде, в котором она содержится в оригинальных исследованиях (часть II).

*) Это название можно предложить для тел, обладающих тем или иным порядком в отношении расположения частиц. Все твердые тела — квазикристаллы.

ГЛАВА I

РАССЕЯНИЕ ИЗОТРОПНЫМИ СИСТЕМАМИ *)

§ 1. Пути расчета структуры

Если в теле нет никаких преимущественных направлений, то в случае монохроматического излучения система диффракгировавших лучей представляет собой совокупность конусов. В зависимости от наличия того или иного порядка в расположении частиц тела может наблюдаться меньшее или большее число конусов, более или менее значительная их размытость.

Причиной возникновения диффракционных конусов служит аксиальная симметрия по отношению к первичному лучу. Интенсивность рассеяния является функцией длины волны излучения и угла $\varepsilon = 2\theta$ между первичным и рассеянным лучами. Результат эксперимента принято выражать кривой $I(2\theta)$ или $I(s)$, где

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Рассмотрим произвольную систему N атомов с атомными факторами $f_1^0 \dots f_N^0$. Мгновенное расположение центров атомов пусть определяется векторами $\mathbf{r}_p$; так как частота электромагнитных колебаний очень велика, то систему атомов, находящуюся в любом агрегатном состоянии, можно рассматривать как неподвижную в продолжение акта рассеяния. Для мгновенного расположения атомов можно вычислить мгновенную интенсивность I_m . Опытом определяется среднее по времени съемки значение $I = \bar{I}_m$.

Напишем выражение мгновенной интенсивности рассеянного излучения для некоторой произвольной ориентации системы к лучу. В единицах рассеяния электрона амплитуда волны для данного вектора $\mathbf{s}$ ($\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, где $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}_0$ — волновые векторы рассеянной и падающей волн; $|\mathbf{s}| = s$)

$$A = \sum_{p=1}^N f_p^0 e^{i\omega t - i\mathbf{r}_p \cdot \mathbf{s}}.$$

*) Обзор литературы см. у В. И. Данилова, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935; J. T. Randall, London, 1934; M. H. Pirenne, X-ray and Electron Diffraction, Cambridge U. Press, 1946.

Интенсивность излучения получим, как обычно, умножением на комплексно сопряженную величину:

$$I_{\text{м}} = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N f_p^0 f_q^0 e^{i(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q) \cdot \mathbf{s}}. \quad (\text{I, 1})$$

В сумму входит N членов, для которых $p = q$; экспоненциальная функция при этом равна 1. Поэтому

$$I_{\text{м}} = \sum_{p=1}^N f_p^0{}^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p^0 f_q^0 \cos \mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{s}.$$

В таком написании предполагается, что каждое межатомное расстояние учитывается один раз. Интенсивность выражена здесь в единицах рассеяния одним электроном I_e , как известно пропорционального $I_0 (1 + \cos^2 2\theta)$. Здесь $\mathbf{r}_{pq}$ — межатомный вектор, соединяющий атомы p и q . Если полагать, что суммирование распространено по всем атомам образца, то формула имеет совершенно универсальный характер.

В случае изотропного тела интенсивность можно усреднить по направлению, считая все направления векторов $\mathbf{r}_{pq}$ одинаково возможными. Среднее значение косинуса

$$\overline{\cos(\mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{s})} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(sl_{pq} \cos \alpha) \sin \alpha \, d\alpha = \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}};$$

здесь α — угол между направлениями $\mathbf{s}$ и $\mathbf{r}_{pq}$; вероятность того, что $\mathbf{r}_{pq}$ лежит под углом, заключенным между α и $\alpha + d\alpha$ к $\mathbf{s}$, равна $\frac{1}{2} \sin \alpha \, d\alpha$. Через l_{pq} обозначено $|\mathbf{r}_{pq}|$.

Таким образом, для изотропного тела

$$I_{\text{м}}(s) = I_e \left\{ \sum f_p^0{}^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p^0 f_q^0 \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}} \right\}.$$

Наблюдаемая интенсивность

$$I(s) = \overline{I_{\text{м}}(s)}.$$

Остановимся сначала на случае твердого тела. Центры атомов закреплены. Тогда, как известно (см. Р. А., гл. IV *)), учет тепловых колебаний может быть в основном произведен умножением атомного фактора на температурный. Обозначим это произведение через f и оставим за ним название «атомный фактор».

*) Здесь и дальше Р. А. означает ссылку на книгу автора «Рентгено-структурный анализ», Гостехиздат, 1950.

Итак, для твердого изотропного тела

$$I(s) = I_e \left\{ \sum_{p=1}^N f_p^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p f_q \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}} \right\}. \quad (I, 2)$$

Если тело состоит из n одинаковых зерен (молекул, кристаллитов и пр.), то

$$I(s) = n I_e \left\{ \sum_{p=1}^N f_p^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p f_q \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}} \right\}, \quad (I, 3)$$

где теперь N — число атомов в зерне (молекуле, кристаллите).

Необходимо, однако, помнить, что при таком написании предполагается полное отсутствие корреляции в расположении отдельных «зерен» друг по отношению к другу. Всякий ближний порядок в расположении этих частиц не позволяет пользоваться (I, 3), а заставляет нас вернуться к (I, 2), рассматривая систему коррелированных частиц как одно зерно *), или ко вполне общей формуле (I, 1).

Следует иметь в виду, что эта формула не должна применяться для направлений, непосредственно примыкающих к первичному лучу. Дело в том, что в предельном случае $s = 0$ нельзя пренебрегать $\sum_{p, q} f_p f_q \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}}$, взятой по атомам разных молекул,

по сравнению с такой же суммой, взятой по атомам одной молекулы. Это замечание, однако, носит скорее принципиальный характер, так как написанная формула становится справедливой уже при самых малых s (ср. гл. VI).

Заметим, что эта формула в принципе пригодна для поликристаллического вещества. Максимумы кривой $I(s)$ будут возникать при значениях s , соответствующих уравнению Вульфа-Брэгга. Как показал непосредственным расчетом Н. А. Шишаков **), даже маленькие «кристаллики» с ребром, равным 3—4 периодам, дают кривую интенсивности с максимумами, соответствующими «отражению» от узловых плоскостей.

Формула (I, 3) является исходной для развития любых методов установления структуры тел, состоящих из беспорядочно расположенных частиц.

Наиболее простым способом работы является метод проб и ошибок. Строится модель зерна (молекулы), по (I, 3) рассчитывается $I(s)$ и сравнивается с экспериментальной кривой. Так действуют в электронографии газовых молекул.

*) То-есть приходится несколько частиц рассматривать, как одну.

**) Н. А. Шишаков, ЖЭТФ, 1949.