

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. ХАЧКУРУЗОВ и О. М. ТОДЕС

**ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО
ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 III 1949)

После работ Гинье (1) по использованию открытого Дебаем явления рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами для целей дисперсионного анализа высокодисперсных систем, рентгенографический дисперсионный анализ получил новое направление своего развития. До того рентгенографический дисперсионный анализ целиком базировался на известной формуле Шеррера, связывающей величину дифракционного расширения интерференционных максимумов на рентгенограмме с размером рассеивающей кристаллической частицы. Было разработано много методов, использующих эту зависимость для определения некоторых средних размеров кристалликов (2). Работы Гинье и последующих исследователей позволили находить более точную дисперсионную характеристику высокодисперсных систем — функцию распределения частиц системы по размерам. Однако при этом существенна только пространственная парцеллированность конденсированной фазы, структура частиц при этом роли не играет. Поэтому для исследования распределения частиц по размерам в компактных поликристаллических агрегатах метод рассеянных под малыми углами рентгеновых лучей неприменим. Для решения последней задачи достаточно располагать дебаеграммой поликристалла. В настоящем сообщении мы предлагаем принципиальное решение этой задачи, наиболее приемлемое для дальнейшего использования на практике.

Поскольку мы судим о характере дисперсности поликристаллического агрегата по его способности рассеивать рентгеновские лучи, постольку естественно принять в качестве мерила величины рассеивающих частиц их объем v , так как рентгеновские лучи рассеиваются всем объемом частицы. Положим $v = \alpha r^3$, где α — параметр статистически усредненной формы частиц просвечиваемого объема и r — параметр размера частиц, варьирующий, вообще говоря, от 0 до ∞ , но практически — в довольно узких пределах.

Нас интересует возможность практического нахождения функции распределения частиц поликристалла по размерам $\rho(r)$, если известно по экспериментальным данным распределение интенсивности $I(s; s_0)$ рассеянных рентгеновских лучей по параметру рассеяния $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$ (2ϑ — угол рассеяния) в пределах данной линии на дебаеграмме, соответствующей $s_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta_0}{2}$ (ϑ_0 — брегговский угол данной линии). Для этого воспользуемся выражением для интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных монодисперсным порошком, состоящим из сфериче-

ских беспорядочно распределенных в пространстве кристалликов радиуса r , выведенным Л. М. Бреховских (3):

$$I_r(s; s_0) = \frac{A}{2s_0s} \int_{s_0-s}^{s_0+s} \Phi^2(\tau r) \tau d\tau, \quad (1)$$

где $A = \text{const}$, s_0 — величина параметра рассеяния, отвечающего максимуму интенсивности рассматриваемой дебаевской линии, и

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

Заменим в выражении (1) подинтегральную функцию (2) по приближенной формуле Гинье (1):

$$\Phi^2(\tau r) = e^{-\frac{1}{5} \tau^2 r^2}, \quad (3)$$

в результате чего соотношение (1) примет следующий вид:

$$I_r(s; s_0) = \frac{A}{2s_0s} \int_{s_0-s}^{s_0+s} e^{-\frac{1}{5} \tau^2 r^2} \tau d\tau. \quad (4)$$

Выполняя в (4) интегрирование, получим:

$$I_r(s; s_0) = A \frac{\text{sh}\left(\frac{2}{5} s_0 s r^2\right)}{\frac{2}{5} s_0 s r^2} e^{-\frac{1}{5} (s_0^2 + s^2) r^2}. \quad (5)$$

Теперь примем во внимание, что в выражении (5) параметр рассеяния s варьирует в очень узких пределах, соответствующих ширине дебаевской линии, от $s_0 - \varepsilon$ до $s_0 + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll s_0$). При изменении s в этих пределах предэкспоненциальный множитель в формуле (5) почти не изменяется. Поэтому, если в этом множителе мы положим $s = s_0$, то допускаемая нами погрешность будет того же порядка, что и при замене подинтегрального выражения в (1) по приближенной формуле (3). Окончательно запишем соотношение (5) в следующем виде:

$$I_r(s; s_0) = A \frac{\text{sh}\left(\frac{2}{5} s_0^2 r^2\right)}{\frac{2}{5} s_0^2 r^2} e^{-\frac{1}{5} (s_0^2 + s^2) r^2}. \quad (6)$$

Если теперь мы перейдем от рассмотрения монодисперсного порошка к полидисперсному, то выражение интенсивности рассеянных таким порошком рентгеновских лучей вблизи от интерференционного максимума s_0 запишется следующим образом:

$$I(s; s_0) = \int_0^{\infty} I_r(s; s_0) \rho(r) dr, \quad (7)$$

где $\rho(r)$ — функция распределения частиц порошка по размерам. Соотношение (7), согласно (6), можем записать в следующей форме:

$$I(s; s_0) = \int_0^{\infty} W(r; s_0) e^{-\frac{1}{5} s^2 r^2} dr, \quad (8)$$

где $W(r; s_0)$ связано с $\rho(r)$ соотношением:

$$W(r; s_0) = A \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{2}{5} s_0^2 r^2\right)}{\frac{2}{5} s_0^2 r^2} e^{-\frac{1}{5} s_0^2 r^2} \rho(r). \quad (9)$$

Как видно, $I(s; s_0)$ связано с $W(r; s_0)$ интегральным уравнением (8) типа преобразования Лапласа. Поскольку функция $I(s; s_0)$ не может быть нам известна в аналитической форме, а лишь своими экспериментальными значениями, постольку для нахождения функции $W(r; s_0)$ (а стало быть и $\rho(r)$) придется применить приближенные методы уравнения (8). Наиболее простыми практически методами нахождения приближенного решения интегрального уравнения (8) являются графические методы С. З. Рогинского (4) (метод контролирующей полосы) и Елинека (5).

Для применения на практике указаний настоящей статьи необходимо располагать достаточно точной кривой распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей вблизи от интерференционного максимума. Это предполагает использование не только фотографических, но и более прецизионных методов измерения интенсивности с помощью ионизационной камеры или счетчика Гейгера (5). Далее, в выражении (8) предполагается, что для величины $I(s; s_0)$ введены поправки на адсорбцию рентгеновских лучей в связи с той или иной формой просвечиваемого объема (6), (7), на расходимость падающего луча лучей (6), (8) и другие поправки, связанные с особенностями применяемой аппаратуры.

Поступило
7 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Guinier, *Ann. de phys.*, **12**, 161 (1939). ² Г. С. Жданов, *Зав. лаборатория*, **9**, в. 5—6, 566; в. 7, 732 (1940). ³ Л. М. Бреховских, *ЖЭТФ*, **12**, 287 (1942). ⁴ С. З. Рогинский, *Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях*, изд. АН СССР, 1948. ⁵ M. H. Jelinek, N. I. Solomon and I. Fankuchen, *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)*, **18**, 172 (1946). ⁶ H. Möller u. A. Reis, *Z. f. phys. Chem.*, **2**, 317 (1928). ⁷ B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **16**, 614 (1945). ⁸ A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc., London*, **58**, 407 (1946).