

ФИЗИКА

Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и Ю. Г. СОКОЛОВ

**ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 III 1950)

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами ($\varphi \leq 1-2^\circ$) свидетельствует о существовании в рассеивающем веществе субмикроскопических областей неоднородности (флуктуаций электронной плотности), размеры которых значительно превосходят длину волны излучения. Новой задачей рентгеновского структурного анализа, возникшей в последние годы, является определение размеров, формы и пространственного распределения таких областей (например, частиц или пор размером от 20 до 1000 Å) по дифракционной картине, возникающей вблизи первичного пучка (¹⁻³).

Общая теория явления еще не разработана. Однако теоретические работы, ведущиеся в этом направлении, многочисленны (⁴⁻⁹), более ранние работы указаны в библиографии к статье (²) и с их помощью новый метод структурного анализа был уже неоднократно использован как для некоторых количественных расчетов, так и для чисто качественной характеристики дисперсности самых разнообразных веществ (⁹⁻¹²).

В случае твердого тела, состоящего из сферических частиц одинакового радиуса, интерпретация малоугловых рентгенограмм базируется на теории рассеяния рентгеновских лучей газами и жидкостями.

Если расстояние между частицами больше размера самих частиц („твердое тело газообразного типа“), то дифракционная картина представляет собой размытое пятно, интенсивность которого монотонно убывает с возрастанием угла. Исходя из уравнений теории рассеяния газами, можно эту зависимость выразить следующей приближенной экспоненциальной формулой (¹⁰):

$$I_\varphi = N n^2 e^{-\frac{4}{5} \frac{\pi^2}{\lambda^2} R^2 \varphi^2}, \quad (1)$$

где I_φ — интенсивность излучения, рассеянного под углом φ ; N — число рассеивающих частиц радиуса R ; n — число электронов в одной частице; λ — длина волны.

Линейная зависимость между логарифмом интенсивности и квадратом угла рассеяния позволяет в этом случае вычислить радиус частицы по наклону $\alpha = -0,35 \frac{\pi^2}{\lambda^2} R^2$ этой прямой. Для лучей K_α Cu ($\lambda = 1,54$ Å)

$$R = 0,83 V - \alpha. \quad (2)$$

Если вещество представляет собой систему плотно упакованных частиц („твердое тело жидкостного типа“), то благодаря интерференции между волнами, рассеянными отдельными частицами, дифракционная

картина имеет вид размытого кольца, диаметр которого зависит от среднего расстояния между центрами соседних частиц, т. е. диаметра частицы. К этому и промежуточным случаям применяются обычно соответствующие уравнения теории рассеяния жидкостями и плотными газами⁽¹⁾. Чаще всего используется распространенная на случай субмикроскопических частиц формула Цернике и Принса:

$$I_\phi = Nn^2\Phi^2(kR) \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [u(r) - u_0] dr \right\}, \quad (3)$$

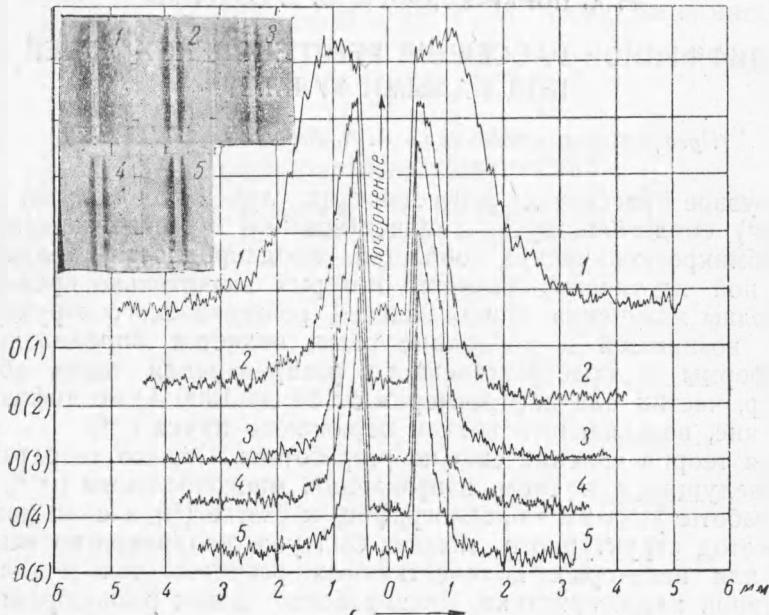


Рис. 1. Рентгенограммы и микрофотометрические кривые образцов №№ 1—5

где $k = 2\pi \frac{\Phi}{R}$, $u(r)$ — функция распределения частиц вокруг избранной начальной частицы, так что $4\pi r^2 u(r) dr$ — число частиц, находящихся между сферами с радиусами r и $r + dr$, u_0 — среднее число частиц в единице объема. Фактор размера и формы частиц $\Phi(kR)$ в случае сферических частиц определяется следующим образом:

$$\Phi(kR) = \frac{3}{(kR)^3} [\sin(kR) - kR \cos(kR)].$$

При малой плотности частиц интеграл в фигурных скобках стремится к нулю и (3) совпадает с (1), где фактор $\Phi(kR)$ заменен приближенно экспоненциальной функцией.

Радиус частиц можно вычислить по положению первого интерференционного максимума, для которого⁽²⁾ $2\pi \frac{\Phi_1}{\lambda} R = 2,5$, откуда (для лучей K_α Cu)

$$R \approx \frac{0,61}{\Phi_1}. \quad (4)$$

Применение более точных формул, учитывающих различие частиц по форме, размерам и пространственное распределение пока не привело к эффективным результатам.

Ниже описана попытка применения „метода малых углов“ к изучению субмикроскопического строения нескольких микропористых стекол, полученных путем обработки натриево-боро-силикатных стекол 3N раствором соляной кислоты.

Свойства таких стекол описаны И. В. Гребенщиковым и О. С. Молчановой (13), сорбционные свойства — С. П. Ждановым (14). Рентгенографическое исследование обычным методом было проведено Е. А. Порай-Кошицем (15). Все исследованные нами образцы были обработаны и предоставлены нам О. С. Молчановой и С. П. Ждановым.

Применение к микропористым стеклам

Рентгенограммы 5 образцов микропористых стекол и их микрофотометрические кривые даны на рис. 1. Светлая вертикальная полоса в центре рентгенограмм является тенью свинцовой пластины — ловушки первичного пучка. Минимальный угол рассеяния для всех рентгенограмм равен $10,5'$, максимальный (у стекла № 1) $1^{\circ}25'$. Составы исходных стекол приведены в табл. 1; перед обработкой кислотой все они отжигались в течение 12 часов при 530° .

Очевидно, что величина частиц и пор возрастает от образца № 1 к образцу № 5, т. е. с уменьшением количества SiO_2 в исходном стекле. На кривых 1 и 2 виден первый интерференционный максимум, характеризующий плотность упаковки (взаимодействие частиц).

Графики зависимости $\lg I_\phi$ от φ^2 , или от r^2 (r — расстояние от центра рентгенограммы в мм; вследствие малости углов оно пропорционально φ) для всех стекол прямолинейны только при наибольших углах. Продолжая прямолинейный участок кривой до пересечения с осью ординат (как это сделано на рис. 2 для образца № 4), можно определить по наклону прямой (формула (2)) — наименьший радиус R_1 . Площадь, расположенная выше этой прямой, связана с наличием частиц и пор большего радиуса. Изгиб кривой при наименьших углах указывает на намечающееся образование интерференционного максимума. Конечно, понятие „сферической частицы“ в отношении микропористого стекла чрезвычайно условно и определенные таким образом радиусы следует считать лишь грубым приближением, нуждающимся в дальнейшем уточнении. Все же, как видно из табл. 1, данные сорбционного исследования, проведенного С. П. Ждановым, находятся в удовлетворительном согласии со значениями наименьшего радиуса R_1 , определенными рентгенографически.

На рис. 3 даны рентгенограммы и микрофотометрические кривые двух образцов микропористого стекла, полученных из одного и того же исходного стекла ($7\% \text{Na}_2\text{O}, 23\% \text{B}_2\text{O}_3, 70\% \text{SiO}_2$), но закаленного от различных температур — от 700° и от 750° . Рентгенограмма и кривая первого образца (A) свидетельствует о его крупнопористом строении (радиус основных „каналов“ порядка 300\AA), а рентгенограмма и кривая второго образца (B) — о значительно более дисперсном (радиус „каналов“ порядка 100\AA). Этот результат находится в полном согласии как с данными сорбционного исследования, так и с изменением некоторых физико-химических и оптических свойств стекла в этом тем-

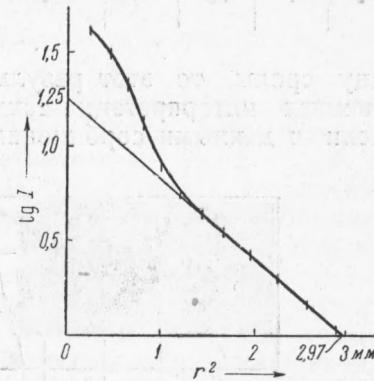


Рис. 2. График зависимости логарифма интенсивности от расстояния до центра рентгенограммы, позволяющий определить по наклону прямолинейной части наименьший радиус. Образец № 4

2 для образца № 4), можно определить по наклону прямой (формула (2)) — наименьший радиус R_1 .

Площадь, расположенная выше этой прямой, связана с наличием частиц и пор большего радиуса. Изгиб кривой при наименьших углах указывает на намечающееся образование интерференционного максимума. Конечно, понятие „сферической частицы“ в отношении микропористого стекла чрезвычайно условно и определенные таким образом радиусы следует считать лишь грубым приближением, нуждающимся в дальнейшем уточнении. Все же, как видно из табл. 1, данные сорбционного исследования, проведенного С. П. Ждановым, находятся в удовлетворительном согласии со значениями наименьшего радиуса R_1 , определенными рентгенографически.

На рис. 3 даны рентгенограммы и микрофотометрические кривые двух образцов микропористого стекла, полученных из одного и того же исходного стекла ($7\% \text{Na}_2\text{O}, 23\% \text{B}_2\text{O}_3, 70\% \text{SiO}_2$), но закаленного от различных температур — от 700° и от 750° . Рентгенограмма и кривая первого образца (A) свидетельствует о его крупнопористом строении (радиус основных „каналов“ порядка 300\AA), а рентгенограмма и кривая второго образца (B) — о значительно более дисперсном (радиус „каналов“ порядка 100\AA). Этот результат находится в полном согласии как с данными сорбционного исследования, так и с изменением некоторых физико-химических и оптических свойств стекла в этом тем-

пературном интервале (например, с исчезновением сильной опалесценции исходного стекла).

Интересно отметить, что во всех случаях интенсивность рассеяния под малыми углами зависела от частоты пор или "каналов" микропористых образцов, возрастающая иногда почти в 100 раз после химической их "прочистки"; угловое распределение при этом почти не менялось. Так как, согласно теории, интенсивность пропорциональна $V(\rho - \rho_0)^2$, где V — объем частицы, ρ — ее электронная плотность, а ρ_0 — электронная плотность окружающей частицы среды, то этот результат вполне закономерен. Его количественная интерпретация также находится в удовлетворительном согласии с данными сорбционных исследований.

Таблица 1

№ образца	Состав исходного стекла в мол. % (по синтезу)			Рентгенограф. определ. наименьш. радиуса R_1 в Å	Радиусы пор в Å по изотермам сорбции	
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
1	5	20	75	27	19	18
2	6	24	70	51	45	49
3	4	26	70	60	50	47
4	5	30	65	88	60	53
5	7	28	65	100	74	58

тицу среды, то этот результат вполне закономерен. Его количественная интерпретация также находится в удовлетворительном согласии с данными сорбционных исследований.

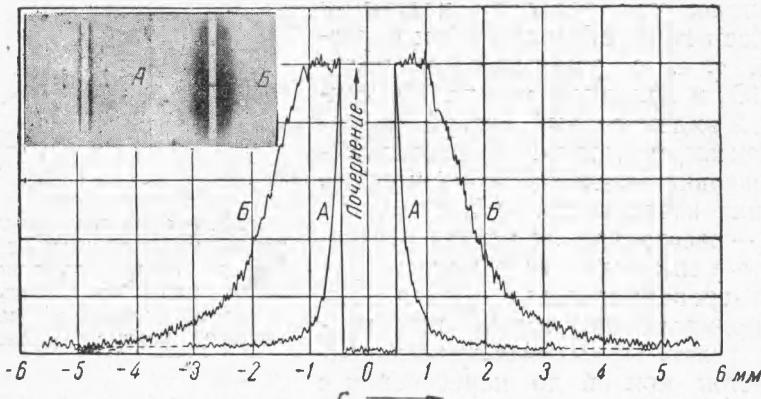


Рис. 3. Рентгенограммы и микрофотометрические кривые образцов, полученных из опалесцирующего (A) и прозрачного (B) стекол

Приносим глубокую благодарность акад. И. В. Гребенщиковой за повседневный интерес к работе, акад. А. А. Лебедеву за ценные указания и С. П. Жданову и О. С. Молчановой за любезное предоставление образцов и товарищеское участие в обсуждении результатов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Порай-Кошиц, Усп. хим., **16**, 315 (1947). ² В. Новацкий, Усп. хим., **16**, 319 (1947). ³ А. Guinier, Bull. Soc. Chim. Belge, **57**, 286 (1948).
- ⁴ L. Roess, Journ. Chem. Phys., **14**, 695 (1946). ⁵ C. Shull and L. Roess, Journ. Appl. Phys., **18**, 295 (1947). ⁶ G. Vineyard, Phys. Rev., **74**, 1076 (1948).
- ⁷ K. Iudowitch, Journ. Appl. Phys., **20**, 174 (1949). ⁸ L. Lund and G. Vineyard, Journ. Appl. Phys., **20**, 593 (1949). ⁹ O. Kratky and G. Porod, Journ. Coll. Sci., **4**, 35 (1949). ¹⁰ A. Guinier, Journ. Chim. phys. biol., **40**, 133 (1943). ¹¹ J. Fankuchen and H. Mark, Journ. Appl. Phys., **15**, 364 (1944). ¹² M. Ježínek and J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **37**, 158 (1945); **18**, 172 (1946).
- ¹³ И. В. Гребенщикова и О. С. Молчанова, ЖХХ, **12**, 588 (1942).
- ¹⁴ С. П. Жданов, ДАН, **36**, 285 (1948); **68**, 99 (1949). ¹⁵ Е. А. Порай-Кошиц, ДАН, **36**, 285 (1942); ЖХХ, **12**, 196 (1942).