

В. И. ДАНИЛОВ и А. С. СЕРИКОВ

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 11 I 1952)

Из характерных особенностей общей картины рассеяния рентгеновских лучей в «аморфных» углеродах, кроме размытости интерференционных максимумов, подобной той, какая имеет место в случае жидкостей и стекол, можно отметить также наличие значительного рассеяния при малых углах и углах промежуточных, отвечающих всей области θ от 0° до θ_{002} . В настоящее время можно считать установленным, что ширина и форма всех максимумов интенсивности, начиная с (002), характеризует дисперсность и форму кристалликов графита или блоков, состоящих из параллельно упакованных графитных сеток⁽¹⁾, и что большая интенсивность рассеяния при малых углах (РМУ) связана с мелкопористой структурой аморфных углеродов. Повышенная интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных в области углов, промежуточных между очень малыми (область РМУ) и углами, где расположены структурные максимумы (для углеродов «промежуточные» углы отвечают значениями $s = \sin \theta / \lambda$ от $\sim 0,02$ до $0,1$), связывается обычно с появлением в углероде аморфной составляющей. Поводом для такого заключения является некоторое сходство в характере изменения дифракционных картин по мере «аморфизации» углерода, с одной стороны, и при переходе от жидкости к газу, с другой. По мере повышения температуры жидкости и уменьшения ее плотности возникает интенсивное рассеяние в области малых и «промежуточных» углов, при этом его появление связано в данном случае и с утратой постоянных фазовых соотношений лучей, рассеянных различными атомами, вследствие истинной аморфизации вещества.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, показывающие, что повышенное рассеяние при промежуточных углах тесным образом связано с рассеянием при малых углах (РМУ).

Заключения о субмикроскопической структуре вещества можно делать как по РМУ, так и по ширине интерференционных максимумов. При этом обе стороны структурного исследования обычно проводятся изолированно друг от друга в том смысле, что кривые РМУ и обычного диапазона углов получаются отдельно и не сопоставляются по интенсивности. В настоящей работе для диапазона s от $0,01$ до $1,00$ была построена одна общая кривая, что дало возможность сравнить количественно величины интенсивностей в области малых, средних и больших углов. Во время проведения настоящей работы опубликована работа⁽²⁾, посвященная изучению структуры аморфного углерода, в которой обсуждаются вопросы, близкие к рассматриваемым здесь; наши выводы не вполне совпадают со сделанным в⁽²⁾.

Нами были получены рентгенограммы активного угля, предварительно обожженного в течение часа при 1000° , в молибденовом излучении, монохроматизированном отражением от кристалла. Рентгенограммы, на которых фиксировалась дифракционная картина для s от

0,05 до 1, получались в вакуумной камере с диаметром барабана, равным 80 мм. Для области s от 0,01 до 0,15 рентгенограммы получались в вакуумной камере с расстоянием образец — фильм 90 мм. В последнем случае были применены ступенчатые фильтры, так как в области малых углов интенсивность сильно растет с уменьшением угла рассеяния. После микрофотометрирования и исправления на поляризацию строилась одна общая кривая интенсивности для значений s от 0,01 до 1,0, приведенная на рис. 1, а. Кривые а и б при больших углах рассеяния приведены к совпадению. В интервале s от 0,05 до 1 кривая а осциллирует относительно б, как это обычно имеет место в случае жидкостей и аморфных тел. При s , меньших 0,05, с уменьшением угла рассеяния интенсивность быстро возрастает, причем эта часть кривой а оказывается расположенной значительно выше кривой независимого рассеяния б.

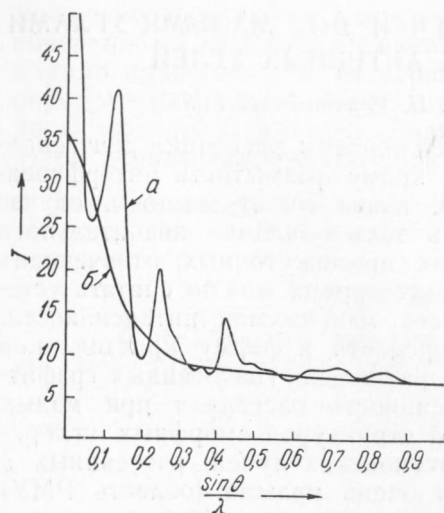


Рис. 1. а — кривая интенсивности активного угля, б — кривая независимого рассеяния (когерентное + некогерентное)

в действительности же уже при $s \approx 0,03$ опытное значение интенсивности на кривой а превышает независимое рассеяние в два раза. Заметим, что для некоторых аморфных углеродов, например активного угля, изготовленного из тростникового сахара, такое же превышение наблюдается при $s \approx 0,6-0,7$.

Таким образом, следует считать доказанным, что появление на рентгенограммах углеродов значительного рассеяния в области углов, меньших θ_{002} , не может быть обусловлено повышением доли независимого атомного рассеяния. Напротив, значительное превышение опытных значений интенсивности в этой области углов по сравнению с предельно независимым говорит в пользу того, что здесь мы имеем дело с интерференционным эффектом и, как нам представляется, непосредственно связанным с формой и размером рассеивающих частиц углерода.

Теория рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами позволяет вычислить функции рассеяния для частиц, имеющих разные размеры и форму. Для рыхлых систем, когда можно пренебречь интерференцией лучей, рассеянных на различных частицах, теоретические функции рассеяния можно непосредственно сопоставлять с экспериментально найденной зависимостью РМУ от угла рассеяния и делать выводы о форме и размерах частиц. Оценочные расчеты, проведенные на одномерной модели (3), а также и на трехмерной (4), показывают, что при переходе от рыхлых систем к плотным с плотностью до $\sim 0,5$ зависимость интенсивности РМУ от угла должна отклоняться от той, которая имеет место для изолированных частиц,

до 1 кривая а осциллирует относительно б, как это обычно имеет место в случае жидкостей и аморфных тел. При s , меньших 0,05, с уменьшением угла рассеяния интенсивность быстро возрастает, причем эта часть кривой а оказывается расположенной значительно выше кривой независимого рассеяния б.

Из сопоставления кривой а с независимым рассеянием б с очевидностью следует, что сильный подъем кривой а в области промежуточных углов не связан с истинной аморфизацией углерода в том смысле, как это имеет место при переходе от жидкости к газу.

Если бы последнее имело место, то рассеяние при малых и промежуточных углах не могло бы превышать независимое (кривая б);

в первую очередь в области углов, непосредственно примыкающих к нулю, и оставаться практически неизменной с «внешней» стороны, которая нас в дальнейшем и будет интересовать, поскольку обсуждаться будет рассеяние в «промежуточных» углах. В оценочных расчетах мы поэтому воспользуемся функциями рассеяния, вычисленными для изолированных частиц.

На рис. 2 приведены функции рассеяния⁽⁵⁾. Обычно при определении размеров частиц используются участки *ab*. Нас же интересуют участки кривых *бв* при больших углах рассеяния, где на Φ_1 расположены второй и третий максимумы, а на Φ_2 — «хвост», уходящий в сторону промежуточных углов рассеяния. Легко видеть, что именно в этой области вид функции рассеяния особенно сильно зависит от формы рассеивающих частиц и что переход от сферической формы их к пластинчатой связан с повышением интенсивности рассеяния при больших углах.

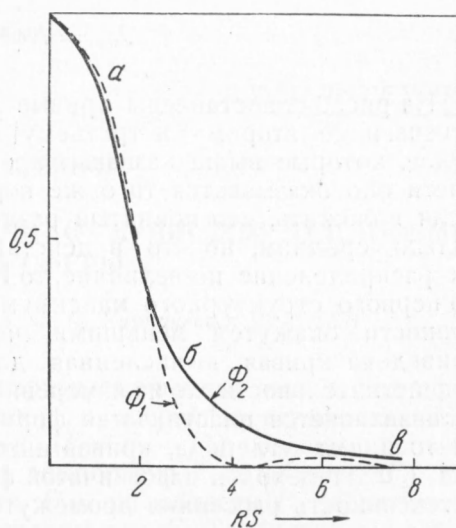


Рис. 2. Φ_1 — функция рассеяния для сферической частицы, Φ_2 — то же для плоского диска

Можно показать, что для пористых веществ, состоящих из частиц, содержащих 100—1000 атомов, участок *бв* кривой РМУ попадает в область углов, близко примыкающих к первому структурному максимуму, и что по интенсивности РМУ здесь оказывается того же порядка, что и независимое рассеяние.

Если принять, что в случае аморфных углеродов разрушение (например при активировании) доводится до такой степени, когда частицы, вызывающие появление РМУ, оказываются уменьшенными до размеров отдельных блоков, то эффектом дифракции рентгеновских лучей на таких частичках может быть объяснено появление интенсивного рассеяния в «промежуточных» углах, что легко видеть из оценочного расчета.

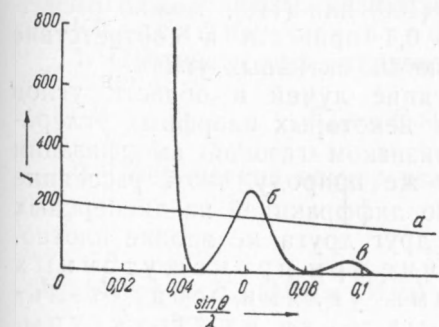


Рис. 3. *б* и *в* — первый и второй побочные максимумы Φ_1 в сопоставлении с кривой независимого рассеяния (*а*) для частицы, состоящей из 200 атомов углерода

яснено появление интенсивного рассеяния в «промежуточных» углах, что легко видеть из оценочного расчета.

Для аморфного углерода, экспериментальная кривая интенсивности которого представлена на рис. 1, *а*, из ширины максимумов (002) и (100) размеры блока получаются $L_c \approx 10 \text{ \AA}$ и $L_a \approx 15 - 20 \text{ \AA}$, а число атомов, в нем содержащихся, ≈ 200 . Если положить, что углерод, дающий картину рассеяния, представленную кривой *а*, состоит из таких рыхло упакованных блоков, и воспользоваться для расчета РМУ, например, функцией рассеяния для шарика, состоящего из 200 атомов, то получается

$$J_{\text{РМУ}} = N^2 \Phi_1 \psi^2 = 4 \cdot 10^4 \Phi_1 \psi^2, \quad (1)$$

где ψ — атомный фактор углерода (принят равным единице при $\theta = 0$), Φ_1 — функция рассеяния для шара с радиусом $r = 7,8 \text{ \AA}$, по объему эквивалентного блоку, и $N = 200$ — число атомов в блоке. Для того же блока независимое рассеяние

$$J_{\text{нез}} = N\psi^2 = 200\psi^2. \quad (2)$$

На рис. 3 сопоставлены кривые $J_{\text{РМУ}}$ и $J_{\text{нез}}$. Легко видеть, что РМУ, отвечающее второму и третьему максимуму Φ_1 , попадает в область углов, которые выше названы «промежуточными», и что по интенсивности оно оказывается того же порядка, что и независимое рассеяние. Если положить, что принятый размер рассеивающих частиц является только средним, но что в действительности имеет место некоторое их распределение по величине, то РМУ заполнит область углов вплоть до первого структурного максимума. Однако при этом значения интенсивности окажутся меньшими, чем на кривой a рис. 1. На рис. 3 приведена кривая, вычисленная для сферической частицы углерода; в действительности же из измерения ширины максимумов почти всегда устанавливается пластинчатая форма отдельных блоков, как это имеет место и для углерода, кривая интенсивности которого приведена на рис. 1, a . Переход к пластинчатой форме, как указано выше, повышает интенсивность рассеяния промежуточных углов.

Если в соответствии с резко выраженным «сетчатым» характером графитных блоков аморфного углерода допустить, что при активировании имеет место частичное разрыхление и блоков вплоть до обособления отдельных графитных сеток, то следствием этого явится еще большее увеличение интенсивности РМУ в области промежуточных углов. Варьируя в пределах от 0 до 20—30% долю углерода, разрыхленного до изоляции отдельных сеток, при размерах последних, определенных из ширины максимумов (100) или (110), можно расчетное рассеяние в области s от 0 до 0,1 привести в соответствие с экспериментально наблюдаемыми в любых активных углях.

Таким образом, интенсивное рассеяние лучей в области углов от 0° до θ_{002} , наблюдающееся в случае некоторых аморфных углеродов, нет никаких оснований считать признаком «газовой» аморфизации рассеивающего углерода; оно имеет ту же природу, что и рассеяние при малых углах, которое обусловлено диффракцией на дисперсных частицах, упакованных относительно друг друга не вполне плотно. Особенно интенсивное рассеяние при промежуточных углах, производимое активными углями, свидетельствует о высокой степени разрыхления их структуры, когда отдельные блоки, состоящие из немногих параллельно уложенных сеток, оказываются отделенными друг от друга порами и благодаря этому являются ответственными за РМУ.

С достаточным основанием можно говорить о том, что в отдельных случаях при активировании достигается такое разрыхление структуры, когда для значительной доли углерода размеры блоков уменьшаются до одной сетки.

Поступило
12 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Данилов и А. М. Зубко, ДАН, 82, № 3 (1952). ² R. E. Franklin, Acta crystallographica, 3, 107 (1950). ³ G. Fournet et A. Guinier, Journ. Phys. et Radium, 2, 516 (1950). ⁴ Е. М. Порай-Кошиц, Усп. физ. наук, 39, 573 (1949). ⁵ O. Kratky and J. Porod, Journ. Colloid. Sci., 4, 35 (1949).