

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. М. ЕЛИСТРАТОВ

**О РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ КРИСТАЛЛОМ
СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 9 X 1952)

Непосредственный переход от экспериментально найденного распределения интенсивности аномального рассеяния в пространстве Фурье (¹, ²) к обусловившим появлению этого аномального рассеяния нарушениям периодичности в кристалле стареющего сплава не может быть выполнен вследствие неполной определенности амплитуды рассеянного излучения $F(\mathbf{b})$ (экспериментально определяется только интенсивность $I(\mathbf{b}) = |F(\mathbf{b})|^2$).

Эта неполнота рентгеновских данных делает необходимым при выборе вероятной модели стареющего кристалла в обычно применяемом здесь методе проб и ошибок использование всех, хотя бы и косвенных, указаний на строение стареющего кристалла, полученных другими (нерентгеновскими) методами. В настоящее время можно считать достаточно надежным установленным (электронный микроскоп (³), микроскопические методы и др.), что, по крайней мере на начальных стадиях старения, в кристалле сплава, сохраняющем в целом правильную структуру (А), образуются чрезвычайно малые (десятки и сотни ангстрем) области с отличной от остального кристалла структурой (структура В), правильно ориентированные относительно матрицы и мало различающиеся по форме, а возможно, и по величине.

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей такой схематической моделью. Для упрощения положим сначала, что все области нарушений имеют одну ориентировку, тождественную форму и величину и обладают совершенной кристаллической структурой В (рис. 1).

Амплитуду рентгеновского излучения, рассеянного в направлении \mathbf{s} всем кристаллом, можно представить в виде суммы амплитуд, рассеянных объемами, имеющими структуру А и структуру В (см. рис. 1 б, в):

$$F(\mathbf{b}) = F_A(\mathbf{b}) + F_B(\mathbf{b}), \quad (1)$$

где $\mathbf{b} = \frac{\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}}{\lambda}$ — вектор в пространстве Фурье.

Обозначая функцию формы (⁴) объема, имеющего структуру А, через $s_A(\mathbf{x})$, а функцию формы объема, имеющего структуру В, через $s_B(\mathbf{x})$, можно переписать (1) в виде (⁴):

$$F(\mathbf{b}) = \int s_A(\mathbf{x}) \rho_{A\infty}(\mathbf{x}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x})} d\mathbf{x} + \int s_B(\mathbf{x}) \rho_{B\infty}(\mathbf{x}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x})} d\mathbf{x}. \quad (2)$$

Так как трансформация Фурье функции $\rho_{A\infty}(\mathbf{x})$ представляет собой разрывную δ -функцию с интегральными значениями $f_A(\mathbf{b}_{A1}) / \nu_A$ в узлах

обратной решетки $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{Ai}$ структуры А, то, применяя теорему свертки, как известно из теории интегралов Фурье, получаем для трансформации произведения $\rho_{A\infty}(\mathbf{x}) \cdot s_A(\mathbf{x})$:

$$F_A(\mathbf{b}) = \sum_i S_A(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) \frac{f_A(\mathbf{b}_{Ai})}{v_A},$$

где $S_A(\mathbf{b})$ — трансформация Фурье функции формы

$$S(\mathbf{b}) = \int s(\mathbf{x}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x})} d\mathbf{x}. \quad (3)$$

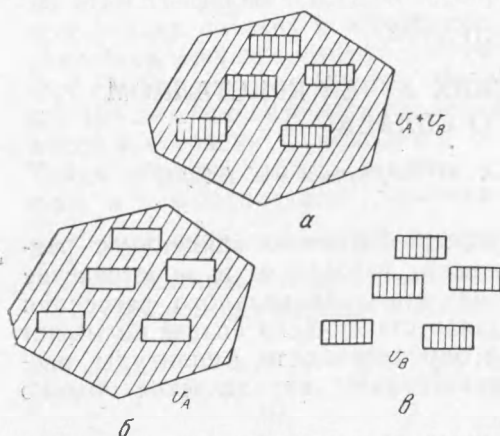


Рис. 1. Схематическая модель кристалла стареющего сплава. а — весь рассеивающий объем: $s(\mathbf{x}) = s_A(\mathbf{x}) + s_B(\mathbf{x}) = 1$; б — часть объема, имеющая структуру А: $s_A(\mathbf{x}) = 1$; $s_B(\mathbf{x}) = 0$; в — часть объема, имеющая структуру В: $s_A(\mathbf{x}) = 0$; $s_B(\mathbf{x}) = 1$. Вне всего кристалла $s(\mathbf{x}) = s_A(\mathbf{x}) = s_B(\mathbf{x}) = 0$

Совершенно аналогично получаем:

$$F_B(\mathbf{b}) = \sum_i S_B(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bi}) \frac{f_B(\mathbf{b}_{Bi})}{v_B}.$$

Если предположить*, что трансформации формы, окружающие различные узлы обратной решетки А, не перекрываются между собой (аналогично В), то после несложных преобразований можно представить интенсивность рассеянного всем кристаллом в направлении \mathbf{s} монохроматического излучения в виде:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{b}) &= F(\mathbf{b}) F^*(\mathbf{b}) = \\ &= \sum_i \frac{|f_A(\mathbf{b})|^2}{v_A^2} |S_A(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai})|^2 + \\ &+ \sum_i \frac{|f_B(\mathbf{b})|^2}{v_B^2} |S_B(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bi})|^2 + \\ &+ \sum_i \sum_j \left\{ \frac{f_A(\mathbf{b}) f_B^*(\mathbf{b})}{v_A v_B} S_A(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) S_B^*(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bj}) + \right. \\ &\left. + \frac{f_A^*(\mathbf{b}) f_B(\mathbf{b})}{v_A v_B} S_A^*(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) S_B(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bj}) \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Из (3) непосредственно видно, что трансформация формы $S(\mathbf{b})$ представляет собой трехмерное распространение интеграла по рассеивающему отверстию в теории фраунгоферовой дифракции света и тождественна с интегралом $E(A_\alpha)$, введенным Лауэ⁽⁵⁾. Поэтому все теоремы о фраунгоферовой дифракции и теоремы о функции интенсивности Лауэ⁽⁵⁾ легко переносятся на трансформацию формы.

В частности, легко доказываются следующие теоремы.

Теорема 1. Трансформация формы $S_d(\mathbf{b})$ кристалла с «дыркой», малой по сравнению с ним, отличается от трансформации формы $S_{кр}(\mathbf{b})$ кристалла, имеющего те же размеры и форму, что и «дырка», только знаком, за исключением непосредственной окрестности узла обратной решетки, которую в случае достаточно большого кристалла ($> 10^{-4}$ мм) можно считать точечной (аналогия принципа Бабине)

$$S_d(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) = -S_{кр}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) \text{ для всех } \mathbf{b} \neq \mathbf{b}_{Ai}.$$

* Это предположение равносильно предположению, что линейные размеры области нарушения не меньше 2—3 междоузельных расстояний.

Теорема 2. Трансформация формы от большого числа N беспорядочно размещенных, одинаковых и одинаково ориентированных кристалликов (или дырок) будет та же, что и от единичного кристаллика (или дырки), но с интенсивностью в N раз большей.

Применяя эти теоремы к (4), получаем для всех направлений рассеяния, кроме $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{Ai}$:

$$I(\mathbf{b}) = N \sum_i \frac{|f_A(\mathbf{b})|^2}{v_A^2} |S_{0A \text{ кр}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai})|^2 + N \sum_i \frac{|f_B(\mathbf{b})|^2}{v_B^2} |S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bi})|^2 - \\ - N \sum_i \sum_j \left\{ \frac{f_A(\mathbf{b}) f_B^*(\mathbf{b})}{v_A v_B} S_{0A \text{ кр}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bj}) + \right. \\ \left. + \frac{f_A^*(\mathbf{b}) f_B(\mathbf{b})}{v_A v_B} S_{0A \text{ кр}}^*(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bj}) \right\}, \quad (5)$$

где $S_{0A \text{ кр}}(\mathbf{b})$ — трансформация формы кристаллика, эквивалентного единичной области нарушения структуры А, а $S_{0B}(\mathbf{b})$ — трансформация формы единичной области структуры В.

Для направлений $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{Ai}$, соответствующих направлениям вульф-брэгговских максимумов структуры А, теорема 1 уже не имеет места, и интенсивность $I(\mathbf{b}_{Ai})$ будет определяться просто подстановкой значения $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{Ai}$ в (4).

Нетрудно видеть, что в этих направлениях сохраняются обычные вульф-брэгговские отражения структуры А, но интенсивность их будет несколько снижена по сравнению с кристаллом структуры А, имеющим ту же величину, но сплошным.

Анализ выражения (5) показывает, что в пространстве Фурье стареющего кристалла, помимо вульф-брэгговских отражений твердого раствора, появляются два типа областей аномального рассеяния (о. а. р.) (1, 2):

1) о. а. р. 1-го типа (первый член в (5)), окружающие узлы обратной решетки твердого раствора А, форма и протяженность которых определяется трансформацией Фурье $S_{0A \text{ кр}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai})$, а интенсивность — структурным фактором твердого раствора;

2) о. а. р. 2-го типа (второй член в (5)), окружающие узлы обратной решетки структуры В («зародыша» выделяющейся фазы), форма и величина которых определяется $S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bi})$, а интенсивность — структурным фактором области нарушения В.

При нашем предположении совершенства структуры области нарушения В: $S_{0A \text{ кр}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Ai}) = S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{Bi})$ и о. а. р. 1-го и 2-го типов одинаковы.

Если структура В значительно отличается от структуры А, ориентационные соотношения могут быть таковы, что о. а. р. 1-го типа не перекрываются с о. а. р. 2-го типа. Легко показать, что в этом случае двойной суммой в (5) (интерференционный член) можно пренебречь. В случае близости структур А и В (например, если В есть только немного искаженная структура А) о. а. р. 1-го типа будут перекрываться с о. а. р. 2-го типа. В этом случае могут появиться дополнительные максимумы или минимумы интенсивности в зависимости от знака и величины двойной суммы, что приводит к кажущейся нецентросимметричности о. а. р. относительно узлов обратной решетки.

Следовательно, нецентросимметричность о. а. р., построенных на основании экспериментальных данных, не всегда может считаться показателем того, что наблюдаемые эффекты не являются эффектами формы, как это утверждал, например, Эвальд (4). В узле (000) о. а. р. 1-го и 2-го типов всегда перекрываются, и легко показать, что интенсивность центрального рассеяния определяется разностью структурных факторов $f_A(0)/v_A$ и $f_B(0)/v_B$.

Таким образом, как основной вывод, необходимо подчеркнуть, что, какова бы ни была структура области нарушения, вокруг узлов обратной решетки твердого раствора всегда появляются о. а. р.

Появление этих о. а. р. ни в коем случае не может, следовательно, служить доказательством когерентности или близости структур А и В, как это утверждали, например, Гейслер и Хилл⁽⁶⁾. Для выяснения структуры области нарушения нужно принимать во внимание только о. а. р. 2-го типа. Выражение (5) позволяет детально выяснить распределение интенсивности, если известны взаимные ориентировки А и В и вычислена трансформация формы (3). Лауэ⁽⁵⁾ показал, что интеграл типа (3) может быть вычислен до конца для любой формы кристалла, ограниченной плоскостями. Однако в большинстве случаев для интерпретации наблюдаемой диффракционной картины применение общих теорем о свойствах трансформации формы, легко выводимых из основных теорем Фраунгоферовой диффракции, может быть совершенно достаточным, и вычислительная работа тем самым сводится к минимуму. Мы не можем здесь останавливаться на различных модификациях предложенной модели стареющего кристалла. Укажем только, что нетрудно учесть возможное несовершенство структуры В, наличие нескольких ориентировок, вариации в размерах областей нарушения и т. д.

В случае очень малых линейных размеров области структуры В (меньше 2—3 межуатомных расстояний) пользоваться трансформацией формы нецелесообразно, так как едва ли можно считать такую малую область регулярной. В этом случае второй член $N \sum_i \frac{|f_B(\mathbf{b})|^2}{v_B^2} |S_{0B}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_{zi})|^2$ в (5) приходится вычислять, исходя из простого суммирования амплитуд, рассеянных отдельными атомами «зародыша», координаты (а иногда и атомные факторы) которых подбираются по методу проб и ошибок в каждом конкретном случае.

Челябинский институт механизации и электрификации
сельского хозяйства

Поступило
3 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Елистратов, ДАН, 69, № 3, 337 (1949). ² А. М. Елистратов, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 1, 60 (1951). ³ Н. Н. Буйнов, Р. М. Леринман, ДАН, 74, № 4, 707 (1950). ⁴ P. Ewald, Proc. Phys. Soc., 52, 166 (1940). ⁵ M. Laue, Ann. d. Phys., 26, 55 (1936). ⁶ A. H. Geisler, J. K. Hill, Acta Crystallogr., 1, No. 5, 238 (1948).