

## РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

*В. И. Данилов, Днепропетровск*

Изучение некоторых физических свойств жидкости, особенно вблизи точки кристаллизации, позволяет сделать заключение, что жидкость по своему строению должна больше приближаться (по крайней мере, вблизи температуры затвердевания) к структуре твердого тела, характеризующейся правильным расположением молекул, чем к газообразному состоянию с неупорядоченным расположением его структурных частичек.

К числу таких исследований следует отнести, например, работы по изучению термоэлектрических свойств висмута вблизи точки плавления. Бойдстон<sup>1</sup>, наблюдая незакономерный ход кривой термоэлектродвижущей силы вблизи точки плавления висмута, объясняет это тем, что выше этой точки в жидком висмуте сохраняется некоторое упорядочение в расположении молекул. Сорез<sup>2</sup>, повторяя опыты Бойдстона, установил, что сразу после плавления термосила показывает ход промежуточный по сравнению с твердым и жидким висмутом. К таким же заключениям приходит Гетц<sup>3</sup>, объясняя наблюдаемые им явления при выращивании монокристаллов Вi. Интересно, что поликристаллический образец висмута при нагревании его немного выше точки плавления и затем последовательного охлаждения имел ту же структуру зерен, как и до плавления. И, наконец, чрезвычайно интересное явление все с тем же висмутом наблюдали Донат и Штирштадт<sup>4</sup>. Они медленно плавляли монокристалл висмута в особой печи для выращивания монокристаллов, характерной особенностью которой было то, что увеличение и уменьшение температуры образца достигалось передвижением самой нагревающей обмотки, образец же во все время опыта оставался неподвижным и поэтому не подвергался механическим сотрясениям. Форма изложницы, в которой находился образец, подбиралась таким образом, чтобы изменение объема во время плавления возможно меньше сказывалось на взаимном расположении частей расплавляемого металла. В таких условиях Донат и Штирштадт при последующем охлаждении получали монокристалл висмута той же ориентации, что и исходный. Это наблюдалось всегда, если расплавленный висмут не перегревался больше  $10^\circ$  выше точки плавления. Наиболее естественное объяснение этого явления можно найти, предположив

существование в расплавленном монокристалле кристаллической упорядоченности, находящейся и непосредственной связи с кристаллической решеткой твердого висмута.

Подобного рода родственная связь твердого и жидкого состояний наблюдалась различными авторами не только при выращивании монокристаллов висмута. Граф то же явление наблюдал у меди.

Далее, весьма известным в литейном деле фактом, говорящим за то, что кристаллы твердого тела имеют какое-то отношение к строению жидкости, является то, что величина и форма кристаллитов металла зависят от того, насколько перегрет жидкий металл перед затвердеванием выше точки плавления.

Естественно возникает вопрос, нельзя ли при помощи рентгеновых лучей, давших столь блестящие результаты при исследовании структуры твердых тел, попытаться изучить и строение жидких тел.

Первой попыткой исследования структуры жидкостей при помощи рентгеновых лучей следует считать работу Дебая и Шерера с жидким бензолом. Они показали, что если параллельный пучок монокроматических рентгеновых лучей проходит через слой бензола, то рассеянное последним излучение дает на фотографическом фильме вполне определенную дифракционную картину, подобную до некоторой степени той, которая наблюдается в случае мелкокристаллических веществ. На фотопластинке появляется довольно узкое, более или менее резкое кольцо. Впоследствии оказалось, что в случае различных жидкостей таких колец может быть не одно, а два, три и больше. Для всех жидкостей характерно то, что эти кольца всегда отделены от первичного пучка пространством, в котором интенсивность рассеянных лучей чрезвычайно мала. Это же имеет место, как известно, и в твердых телах. Характерной же особенностью распределения интенсивности рассеянных рентгеновых лучей в газах является большая интенсивность вблизи первичного пучка, спадающая постепенно с увеличением угла рассеяния.

Ширина дифракционных колец жидкости обычно велика по сравнению с шириной линий, даваемых поликристаллическими образцами на дебаевских рентгенограммах.

Со времени этого первого применения рентгеновых лучей к исследованию структуры жидкого бензола накопилось большое количество материала по рентгеновскому исследованию жидкостей.

При этом в огромном большинстве случаев применялся фотографический метод, и только в работах Хьюлетта<sup>5</sup>, Стюарта и его сотрудников нашел себе применение ионизационный метод, хотя, как увидим дальше, последний казалось бы должен иметь большие преимущества по сравнению с фотографическим, именно при исследовании жидкостей, так как здесь общий ход интенсивности играет значительно большую роль, чем при кристаллоструктурном анализе, когда основные данные для расчетов структуры берутся из положения максимумов тонких линий и точная оценка интенсивности оказывается необходимой только при расшифровке особо сложных структур.

Результаты всех этих работ привели к заключению, что распределение интенсивности рассеянных в жидких рентгеновых лучей зависит не только от 1) распределения электрических зарядов в атоме и 2) расположения атомов в молекуле, как это предполагалось вначале, но и от 3) взаимного расположения молекул жидкости.

Первый из этих трех факторов — фактор атомного рассеяния может быть вычислен теоретически и определен экспериментально из наблюдения дифракции рентгеновых лучей в кристаллах или еще лучше в парах одноатомных жидкостей, когда интерференционная картина определяется только внутриаомной дифракцией. Это позволяет отделить эффект внутриаомного рассеяния от общей дифракционной картины, даваемой жидкостью.

Значительно более сложной является задача отделения внутримолекулярного рассеяния от эффекта, обусловленного упорядоченностью во взаимном расположении молекул жидкости. И вместе с тем представляется совершенно ясным, что при исследовании структуры жидкости эта задача приобретает первостепенное значение. Все работы по изучению строения жидкости помощью рентгеновых лучей можно разбить на три группы.

Первая группа это работы Стюарта<sup>6</sup> и его учеников главным образом над органическими жидкостями приведшие к взгляду на жидкое состояние, как на такую структурную систему, в которой молекулы находятся в состоянии подвижной ориентации. Если органические вещества в твердом состоянии характеризуются постоянством взаимной ориентации молекул, то в случае жидкости оно заменяется подвижностью таких взаимных молекулярных расположений. С этой точки зрения в определенный момент времени в жидкости имеется много таких „сиротактических“ групп, расположение молекул в которых не случайно, а представляет собою вполне определенное кристаллическое образование. Появление максимумов на рентгенограмме жидкостей обуславливается наличием периодов идентичности в таких сиротактических группах. Однако не исключена возможность существования отклонений во взаимной ориентации молекул от основной, присущей данной жидкости, сиротактической группировки. Этим, очевидно, объясняется размытость дифракционных максимумов, наблюдаемых в жидкостях. Таким образом положение дифракционных максимумов позволяет судить об имеющихся в жидкости периодах идентичности, а следовательно, и о строении жидкости. В случаях органических жидкостей оказывается, что геометрическая форма молекул оказывает глубокое влияние на возможные их группировки.

Ко второй группе следует отнести работы индийской школы, исходным пунктом которых является теория Рамана и Раманатана<sup>7</sup>, продолженная потом Зогни<sup>8</sup> и Кришнамурти<sup>9</sup>. Раман и Раманатан исходят из теории флуктуаций плотности Смолуховского<sup>10</sup> и Эйнштейна<sup>11</sup>. В теории Эйнштейна колебания плотности рассматриваются чисто макроскопически, они относятся, следовательно, к областям, содержащим большое количество молекул. Если теперь, как

это делают Раман и Раманатан, вычислять рассеяние рентгеновых лучей так же, как и для видимого света в непрерывной среде, подверженной местным изменениям плотности, то удовлетворительных результатов можно ожидать только в том случае, когда области, в которых разность хода может достигать одной длины волны, будут иметь размеры большие по сравнению со средними молекулярными расстояниями. Так как разность хода пропорциональна  $\sin \frac{\vartheta}{2}$ , то, очевидно, в случае рентгеновых лучей, для которых длина волны порядка атомных расстояний, выводы теории Рамана и Раманатана должны быть справедливыми для малых углов рассеяния.

И действительно, в согласии с теорией удалось установить, что для очень малых углов интенсивность рассеянного излучения тем меньше, чем меньше сжимаемость и зависящие от нее, следовательно, флуктуации плотности. Итак, как и должно было ожидать, опыт подтверждает теорию Рамана и Раманатана при малых углах рассеяния. Предельным углом, дальше которого теряется смысл рассуждений, основанных на теории тепловых флуктуаций Смолуховского и Эйнштейна, является угол, определяемый таким соотношением:

$$2d \sin \frac{\vartheta}{2} = \lambda,$$

если  $d$  будет средним межмолекулярным расстоянием. Как известно, этим же уравнением приблизительно определяется положение первого максимума.

Таким образом область применения теории Рамана и Раманатана — это малые углы от нуля до первого максимума.

И, наконец, к третьей группе отнесем работы по исследованию дифракции рентгеновых лучей в жидких металлах. Последние дают рентгенограммы, толкование которых облегчается тем обстоятельством, что вследствие одноатомности металлов выпадает молекулярный фактор.

Подробное рассмотрение работ, посвященных рассеянию рентгеновых лучей в жидких металлах, и является целью настоящей статьи.

Все эти исследования в той или иной мере базируются на теоретических работах Дебая по рассеянию рентгеновых лучей в аморфных телах.

#### ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В ОДНОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Для одноатомных жидкостей рассеяние рентгеновых лучей должно определяться двумя факторами: 1) атомным, зависящим от распределения электрических зарядов в атоме и 2) „структурным“, учитывающим структуру жидкости — взаимное расположение молекул.

**Атомный фактор.** Если бы размеры атома были малы по сравнению с длинами волн рентгеновых лучей, обычно употребляемых

для структурных целей, то для таких длин волн атом с допустимым приближением можно было бы считать точкой, а рассеянные различными электронами волны — находящимися в одной фазе. Результирующая амплитуда, исходящего от всего атома излучения, получалась бы тогда простым умножением на число электронов амплитуды, даваемой одним электроном (Punktheorie). Однако в действительности длины рентгеновых лучей бывают порядка атомных размеров, и поэтому лучи, рассеянные в различных частях атома, обладают некоторыми разностями фаз, величины которых зависят от угла рассеяния. В случае тяжелых атомов это обуславливает сильное спадание интенсивности с увеличением угла дифракции. Крутизна спадания уменьшается с уменьшением порядкового номера рассеивающих атомов. Поэтому в случае органических соединений, когда главными составляющими элементами являются кислород, водород и углерод, влияние атомного фактора на общий ход интенсивности оказывается незначительным и часто может быть опущено из рассмотрения. В случае же тяжелых жидкостей общая картина распределения интенсивности дифрагированных рентгеновых лучей в значительной степени зависит от внутриатомной дифракции, и поэтому учет этого фактора при расшифровке рентгенограмм, например, жидких металлов является чрезвычайно существенным.

В основу вычисления атомного фактора, как следует из только что сказанного, должно быть положено какое-нибудь представление о распределении электронов в атоме. Дебай<sup>12</sup> принимает распределение плотности электрических зарядов по Ферми-Томасу<sup>13</sup>. Последние, как известно, рассматривают внеядерные электроны атома как вырожденный газ, а энергию атома как нулевую энергию в обычном смысле. Тогда оказывается возможным, вводя так называемый характеристический атомный радиус  $a = \frac{0,47}{Z^{1/3}} \text{ \AA}$ , где  $Z$  — порядковый номер атома, выразить электронную плотность  $\nu$  через одну, общую для всех элементов функцию  $\varphi$ :

$$\nu = \frac{Z}{4\pi a^3} \left( \frac{\varphi}{x} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $x = \frac{r}{a}$ , а  $r$  — расстояние от центра атома.

Для  $\varphi$  как функции от  $x$  Ферми дает ее табличное значение. Атомный же фактор  $\psi$  может быть представлен через плотность  $\nu$  таким образом:

$$\psi = \int_0^{\infty} \nu \frac{\sin ksr}{ksr} 4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  и  $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ , если  $\vartheta$  — угол между падающим и дифрагированным лучом.

Если теперь распределение плотности электрических зарядов принять по Ферми-Томасу, то выражение (2) примет такой вид

$$\psi = \frac{Z}{ksa} \int_0^{\infty} \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \sin ksa x dx$$

или, положив

$$u = ksa = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

и, далее,

$$\Phi(u) = \frac{1}{u} \int \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \sin ux dx,$$

атомный фактор будет представлен в таком виде

$$\psi = Z\Phi(u).$$

Функция  $\Phi(u)$  может быть приведена к таблицам (Бевилуга)<sup>14</sup>, и тогда вычисление атомного фактора для любого атома становится совсем нетрудной задачей. Само собой понятно, что метод Томаса-Ферми не дает точного распределения электронов в атоме, и поэтому приведенный выше способ определения атомного фактора является способом приближенным. Для тяжелых атомов, однако, это приближение оказывается вполне достаточным. Экспериментальная проверка показала, что в случае даже сравнительно легких атомов, когда нельзя ожидать от этого статистического метода удовлетворительных результатов, опытные кривые оказываются весьма близкими к теоретическим, полученным по приведенному только что способу. Оказывается, что и более точный способ Гартри<sup>15</sup> дает кривые, отклоняющиеся от экспериментальных в такой же степени, как и дебаевские, являясь в то же самое время несравненно более трудным и сложным.

Наряду с когерентным излучением рассеянные атомами лучи содержат еще некоторую некогерентную часть, которая в случае интерференции в жидкостях, характеризующейся широкими максимумами, не может быть отделена экспериментально от когерентного излучения. В последнее время Гейзенберг<sup>16</sup> дал формулу, позволяющую определить некогерентное излучение для любого атома при помощи одной функции. Проверка этой формулы на газам дала прекрасные результаты. Мы приводим окончательный вид формулы Гейзенберга:

$$S_1 = Z \left[ 1 - \int_0^{r_0} \xi d\xi \left\{ \left( \frac{\varphi(\xi)}{\xi} \right)^{1/2} - v \right\}^2 \left\{ \left( \frac{\varphi(\xi)}{\xi} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} v \right\} \right],$$

где  $\xi = \frac{x}{a} N^{1/2}$  и  $v = \frac{ksa}{(6\pi Z)^{1/2}}$ .

В случае тяжелых атомов некогерентное излучение, однако, незначительно, и для объектов, нас интересующих, поправка может оставаться неучтенной.

Фактор, определяемый взаимным расположением молекул. В теории рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях, данной Дебаем<sup>17, 18, 19</sup>, следует различать два случая: первый, когда расположение частиц в жидкости принимается неупорядоченным, подобно тому, что имеет место в газах, и второй, когда учитывается закономерность в распределении молекул. Для обоих случаев рассуждения протекают совершенно одинаково до того момента, когда производится осреднение интенсивности рассеянного излучения по времени.

Пусть пучок монохроматических рентгеновых лучей длины волны  $\lambda$  освещает некоторый объем одноатомной жидкости. Обозначим последний через  $V$ , количество атомов, заключенных в нем, через  $N$ . Направление первичного пучка характеризуется единичным вектором  $\mathcal{S}_0$ . Мы рассматриваем интенсивность рассеянного излучения в направлении, которому соответствует единичный вектор  $\mathcal{S}$ . Если атомы  $1, 2, \dots, m, \dots, n, \dots, N$  в определенный момент времени находятся на расстояниях  $r_1, r_2, \dots, r_N$  от начала координат, выбранного произвольно в объеме  $V$ , то в этот момент амплитуда рассеянного на  $N$  атомах излучения в направлении  $\mathcal{S}$  будет равна

$$\psi \sum_n e^{ik'(s, r_n)}, \quad (3)$$

где  $\psi$  — атомный фактор, вычисленный, например, по способу, разобранному выше.

Интенсивность получается путем умножения (3) на его комплексное сопряженное. Это дает следующее выражение для интенсивности, если еще учесть поляризацию рассеянного излучения:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \psi^2 \sum_m \sum_n e^{ik(s, r_m - r_n)}. \quad (4)$$

Однако вследствие теплового движения атомов (4) не представляет экспериментально наблюдаемого хода интенсивности. Последний находится путем осреднения (4) по всем возможным положениям атомов, которое они могут занимать во время теплового движения. Нахождение среднего значения  $I_m$  и является главной задачей теории рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях.

Обозначив операцию осреднения через  $M$ , среднюю интенсивность —  $I_m$ , запишем так:

$$I_m = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \psi^2 \sum_m \sum_n M[e^{ik(s, r_m - r_n)}]. \quad (5)$$

Если теперь предположить, что в жидкостях атомы распределены по закону случая, то вероятность того, что центр молекулы  $n$  находится в элементе объема  $dV_n$ , а центр молекулы  $m$  в  $dV_m$ , будет равняться

$$\frac{dV_m \cdot dV_n}{V \cdot V}. \quad (5a)$$

Чтобы получить среднее значение  $M$ , необходимо  $\frac{dV_m \cdot dV_n}{V \cdot V}$  умножить на  $e^{ik(s, r_n - r_m)}$  и проинтегрировать по всем возможным положениям атомов. Для случая беспорядочного распределения молекул единственным ограничением во взаимном расположении атомов будет то, что молекулы  $m$  и  $n$  не могут приближаться друг к другу на расстояние меньше диаметра молекулы.

Для  $M$  тогда получается выражение:

$$M_{mn} = -\frac{1}{V} \frac{4}{3} \pi (2a)^3 \Phi(2ksa), \quad (6)$$

где  $a$  — радиус молекул, а

$$\Phi(2ksa) = \Phi(u) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u).$$

Так как  $M_{mn}$  не зависит от  $m$  и  $n$ , то суммирование (5) в общем выражении для осредненной интенсивности переходит в простое умножение (6) на  $N(N-1)$  или, так как  $N$  величина всегда большая, на  $N^2$ , и тогда, приняв во внимание, что

$$\frac{4}{3} \pi (2a)^3 = \Omega$$

есть собственный объем молекул для средней, наблюдаемой в направлении  $\xi$  интенсивности, получаем выражение

$$I_m = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \Omega^2 N \left[ 1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(2ksa) \right]. \quad (7)$$

Здесь второй член в скобках обусловлен внешней интерференцией атомов. Его влияние на общую картину рассеяния зависит от собственных размеров молекул или вернее от отношения собственного объема  $\Omega$  молекул к занимаемому ими объему  $V$ , т. е. от плотности рассеивающего аморфного вещества. Само возникновение его обусловлено тем ограничением, принятым при осреднении, что молекулы не могут приближаться друг к другу на расстояние, меньшее суммы их радиусов.

Чтобы представить наглядно полученные выводы, приводим кривую (рис. 1), на которой представлено распределение интенсивности излучения, рассеянного на двухатомном веществе, удовлетво-



ряющем принятым выше условиям хаотичности распределения молекул. Кривая вычерчена для  $\frac{\Omega}{V} = 0$ ,  $\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{4}$ ,  $\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{2}$  и  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$ . Первый максимум, появляющийся для  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$  при  $12^\circ$ , при уменьшении плотности сперва смещается в сторону малых углов, а затем исчезает совершенно. Второй максимум ( $\vartheta = 45^\circ$ ) при изменении межмолекулярного расстояния не меняет своего положения — он обусловлен „внутренней“ интерференцией двух атомных молекул. В случае одноатомных жидкостей второй максимум исчезает, первый же, обусловленный размерами молекул, остается. Та-

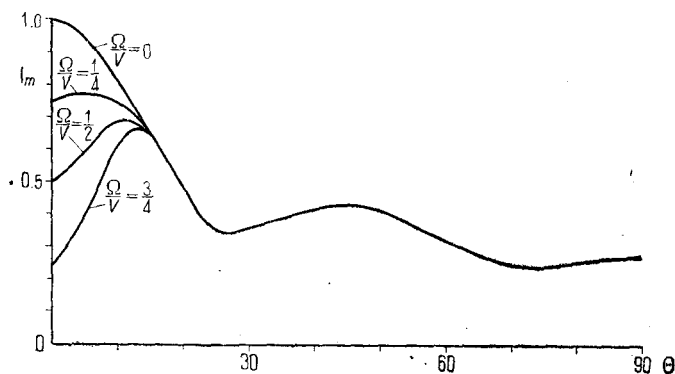


Рис. 1. Кривые рассеяния двухатомной жидкости.

ким образом для одноатомного аморфного вещества согласно этой теории при  $\frac{\Omega}{V} = 0$  (что соответствует газу) мы имеем постепенное спадание интенсивности. Характер же спадания определяется атомным фактором  $\psi$ .

Это непосредственно следует из формулы (7), если  $\frac{\Omega}{V}$  положить равным нулю. Для одноатомной жидкости  $\frac{\Omega}{V}$  будет вели-

чиной, далекой от нуля, и поэтому ожидаемое распределение интенсивности должно характеризоваться присутствием одного максимума.

Однако обычно жидкости дают совершенно иную интерференционную картину. Это говорит о том, что в жидкости не имеет места в действительности основное допущение, принятое при выводе формулы (7), — беспорядочность во взаимном расположении молекул. Необходимо допустить, что веществу в жидкой фазе присуща некоторая упорядоченная молекулярная структура. В случае одноатомной жидкости, приписывая атомам шаровую симметрию их физических свойств, эта упорядоченность расположения молекул

может быть описана при помощи некоторой функции вероятности, зависящей только от межуатомных расстояний.

Эту функцию можно определить следующим образом: пусть освещаемый лучами объем жидкости равен  $V$ . В этом объеме рассматриваются два элемента объема  $dV_1$  и  $dV_2$ , находящиеся на расстоянии  $r$ . Вероятность того, что какие-либо фиксированные атомы 1 и 2 будут одновременно находиться первый в  $dV_1$  и другой в  $dV_2$ , представится таким выражением

$$\overline{W}(r) \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V}. \quad (8)$$

Здесь через функцию вероятности  $W$  выражена случайная средняя закономерность во взаимном расположении молекул.

Если всевозможные взаимные расположения равно возможны, то  $W=1$ , и вычисление распределения интенсивности по углам, как мы видели, приводит к формуле (7). При любой закономерности в распределении атомов, очевидно,  $W=1$  для больших расстояний и  $W=0$  для очень малых (меньших атомного диаметра). Для промежуточных же расстояний  $W$  нам неизвестно. Можно только утверждать, что для одноатомных жидкостей оно зависит только от расстояния.

Принимая во внимание сказанное, мы видим, что для всех рассуждений предыдущего, выводы Дебая останутся неизменными до того момента, когда определяется осредненная интенсивность. Очевидно, что выражение для  $M$  в данном случае мы получим, заменив в нем (5а) выражением (8). Это приводит к такому виду осредненной интенсивности:

$$I_m = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \psi^2 \sum_m \sum_n \int \int e^{ik(s, r_n - r_m)} W \frac{dV_n}{V} \frac{dV_m}{V},$$

а, вычисляя это последнее, получаем:

$$I_m = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \psi^2 N \left[ 1 - \frac{4\pi}{d^3} \int (1 - W) \frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr \right]. \quad (9)$$

Если бы  $W$  было известной функцией от  $r$ , то можно было бы вычислить распределение интенсивности в зависимости от  $\vartheta$  ( $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ ). Выражение, стоящее в скобках, является фактором, зависящим только от структуры жидкости. Обозначим его через  $E(s)$ . Из общего хода интенсивности, учитывая атомное рассеяние и поляризацию, всегда можно выделить  $E(s)$ .

Однако о виде функции  $W(r)$  а priori нельзя ничего сказать.

Можно поставить обратную задачу: определить  $W(r)$  из полученного экспериментально  $E(s)$ . Для проведения этого удобнее (9)

преобразовать к новой переменной  $\rho = \frac{r}{\lambda}$ , тогда

$$I_m = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} N \psi^2 \left[ 1 - \frac{\lambda^3}{d^3} \frac{2}{s} \int_0^\infty \rho (1 - W) \sin 2\pi \rho s d \rho \right], \quad (10)$$

а приняв во внимание сказанное о  $E(s)$

$$s [1 - E] = 2 \frac{\lambda^3}{d^3} \int_0^\infty \rho (1 - W) \sin 2\pi \rho s d \rho. \quad (11)$$

Это выражение, согласно закону Фурье, может быть обращено, и тогда получается

$$\rho (1 - W) = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^\infty s (1 - E) \sin 2\pi \rho s d s. \quad (12)$$

Последнее уравнение позволяет определить  $W$  как функцию взаимного расстояния молекул из экспериментально получаемых  $E(s)$ .

Уравнение (12), очевидно, может быть строго распространено только на одноатомные жидкости. В случаях, когда молекула жидкости состоит из нескольких атомов, на место атомного фактора  $\psi$  в общем выражении для интенсивности появляется молекулярный фактор, зависящий от ориентации молекул относительно  $s$ . Рассуждения протекают подобным же образом, и результат получается несложный, хотя, конечно, несколько более громоздкий, чем для одноатомных жидкостей.

Подобного рода расчет был произведен Менке<sup>20</sup> для  $\text{CCl}_4$ . Однако мы на этом останавливаться не будем и ограничиваемся случаем одноатомных жидкостей, поскольку нашей задачей является рассмотрение металлов.

#### ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В ЧИСТЫХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Опытному изучению дифракции рентгеновых лучей в жидких металлах посвящено сравнительно немного работ. При этом во всех случаях применялся фотографический метод. В большинстве случаев снимки получались со свободной поверхности металлов.

Дебай и Менке<sup>21</sup> в своей работе со ртутью и затем Менке<sup>20</sup> со ртутью и жидким галлием пользовались камерой, схема которой приведена на рис. 2. Угол диафрагмы с поверхностью жидкого металла  $\alpha$  мог по желанию изменяться. Обычно снимки производились при  $\alpha = 5^\circ$  или  $\alpha = 15^\circ$ . Плоская щель диафрагмы в зависимости от этого имела размеры  $0,2 \times 2 \text{ мм}^2$  и соответственно  $0,6 \times 2 \text{ мм}^2$ . Весьма существенным является точная юстировка поверхности металла относительно цилиндрического фильма и падающего пучка. При таком методе поправка на поглощение может быть произведена весьма точно и просто,

В случае жидкостей мы не имеем резких интерференционных линий, как это имеет место на рентгенограммах кристаллов. Поэтому для толкования той или иной рентгенограммы весьма важно знать общий ход интенсивности в зависимости от угла рассеяния. Это предъявляет большие требования к составу употребляемого излучения. В результате отфильтровывания в самой жидкости той или иной части спектрального состава излучения на рентгенограмме могут появиться максимумы, обусловленные непрерывной частью спектра. Изучая влияние монохроматизации, Майер, например, нашел, что фильтрация, обычно употребляемая в работах с кристаллами и приводящая к изъятию  $\beta$ -излучения из общего состава лучей, является совершенно недо-

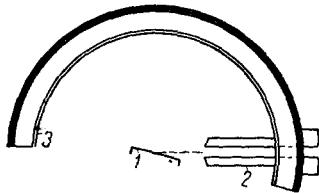


Рис. 2. Схема камеры Дебая-Менке.

статочной для жидкостей. Рентгенограммы воды, полученные им при пользовании фильтром (б) и отражением от кристалла (а), приведены на рис. 3. Здесь ясно видно, как в первом случае не только увеличивается размытость максимумов, но самое положение их оказывается сильно смещенным. Вернее, первый максимум на рис. 3, а, соответствующий  $K\alpha$ -излучению меди, оказывается побочным максимумом на рис. 3, б. Главный же максимум здесь обусловлен коротковолновой границей непрерывного спектра.

Наиболее надежным способом получения монохроматического пучка является, конечно, отражение от кристалла. Однако связанное с этим чрезвычайно большое удлинение экспозиции также нежелательно. Дебай, Менке и Принс<sup>23</sup> предпочитают работать с фильтрами, но с низким напряжением на трубке. Для  $CuK\alpha$  наилучшим напряжением является 18 kV для  $MoK\alpha$  30 kV. Максимальное напряжение определяется тем

условием, чтобы при хорошем выходе характеристического излучения получить минимальную интенсивность непрерывного спектра лучей. Монохроматичность так полученного излучения проверялась повторными снимками в лучах, монохроматизированных на кристалле.

Полученные снимки микрофотометрировались. Из общей кривой интенсивности исключалась та ее часть, которая обуславливается атомным рассеянием и поляризацией,

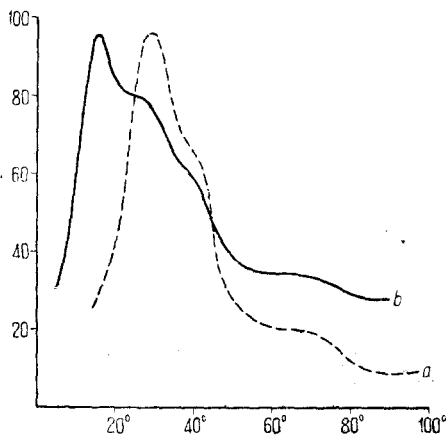


Рис. 3. Рентгенограммы воды, полученные при различных способах фильтрации излучения.

Исправленная таким образом экспериментальная кривая соответствует, очевидно, внешней дифракции молекул жидкого металла.

На рис. 4. представлена такая кривая, полученная Дебаем и Менке для ртути, а на рис. 5 — для жидкого галлия, полученная Менке. По оси абсцисс отложены не углы, а  $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$ .

Если не считать побочного, находящегося на внешнем спаде интенсивности первого максимума на рис. 5, обе кривые отображают сходный характер зависимости интенсивности от угла рассеяния.

Расшифровка этих кривых производится по приведенному выше уравнению

$$\rho(1 - W) = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^{\infty} 3(1 - E) \sin 2\pi \rho s ds.$$

Результаты приведены на рис. 6 и 7.

Здесь ординаты указывают для каждого  $r$  вероятность того, что два какие-либо фиксированные атома находятся одновременно один в элементе объема  $dV_1$ , в второй в  $dV_2$ , отстоящем от первого на расстоянии  $r$ .

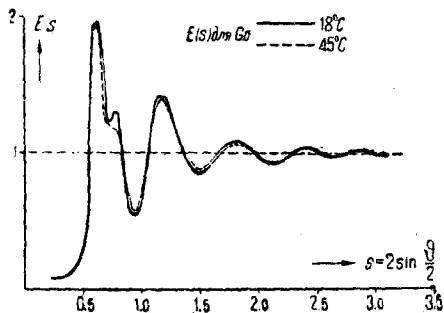


Рис. 5. Кривая распределения интенсивности для галлия.

Рис. 4. Кривая распределения интенсивности для ртути.

Для очень малых расстояний эта вероятность равна нулю. Это соответствует тому, что два атома не могут приближаться друг к другу на расстояние, меньшее суммы их радиусов. Для больших атомных расстояний мы имеем прямолинейный ход кривой параллельно оси абсцисс. Это соответствует равно возможности всевозможных положений атомов на больших расстояниях.

Такой же ход вероятности, как указывает Менке, можно получить, определяя статистику расстояний двух фиксированных шаров, находящихся в массе других стальных шаров. Каждый раз после сотрясения ящика с шарами определяется расстояние между фиксированными шарами. Полученная кривая вероятности оказывается

аналогичной кривой рис. 6. Этот опыт с шарами приводит Дебая и Менке к заключению, что для получения упорядоченности расположения молекул, каковая имеет место в

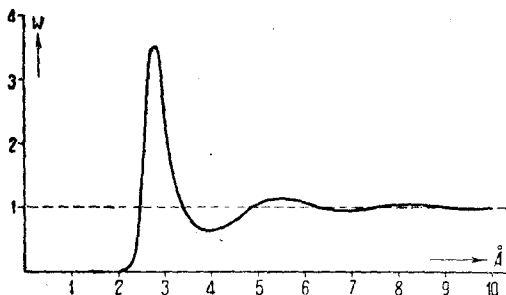


Рис. 6. Кривая вероятности для Hg.

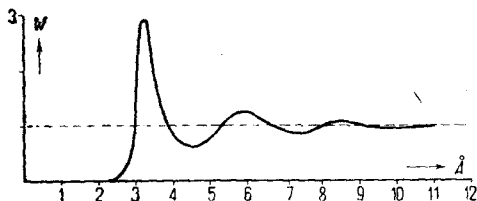


Рис. 7. Кривая вероятности для Ga.

интенсивности, даваемое жидким галлием, вполне аналогично тому, какое мы имеем у ртути и галлия.

#### МОДЕЛЬНОЕ ТОЛКОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Полученные кривые вероятности дают нам представление о статистике атомных расстояний в жидких металлах. Из них можно заключить, что в жидкости некоторые расстояния оказываются более предпочтительными по сравнению с другими. Это говорит о наличии некоторой упорядоченности в распределении молекул. Однако совершенно ясно, что эти кривые не могут быть непосредственно переведены на язык моделей пространственного расположения молекул.

Такого рода попытка была предпринята Кратки<sup>25</sup>. Он дал толкование кривой вероятности для ртути на основе модельных представлений, к которым сейчас и переходим.

Тепловые движения атомов в кристалле заключаются в том, что атомы совершают колебания относительно узлов решетки, в которых, мы полагаем, они находятся. Таким образом средние по-

необходимо наличие каких, либо упорядочивающих сил, наподобие сил имеющих место в твердых кристаллах. Наличие побочного максимума в случае галлия, по мнению Менке, указывает на присутствие здесь таких сил. Однако этот максимум быстро исчезает с повышением температуры, и кривая галлия становится подобной кривой Hg.

Исследованием жидких металлов занимались также Зауэрвальд и Теске<sup>24</sup>. В своей работе они приводят кривые только для ртути и галлия (рис. 11). Распреде-

ложения атомов сохраняются неизменными и относительные смещения двух каких либо атомов кристаллической решетки не зависят от взаимного их расстояния.

Существенно иное положение кладет Кратки в основу своих рассуждений о модели пространственной решетки, возможной для жидкости.

Если наблюдать фиксированное в различные моменты времени расположение молекул жидкости, то мы всегда будем находить одно из тех упорядочений, которые возможно представить себе, исходя из какой-либо кристаллической решетки и приписывая каждому атому определенное рассеяние его положения относительно своих соседей. Вследствие этого в противоположность тому, что имеет место в кристаллах, в жидкостях относительное смещение атомов  $A$  и  $B$  растет с их расстоянием. Оно получается в результате векторного суммирования отдельных смещений атомов, находящихся между  $A$  и  $B$ . Наличие такого рассеяния положений атома характеризует его подвижность в решетке. Оно говорит либо о частоте перемены мест, либо о последовательности перемещений и имеет, таким образом, непосредственное отношение к явлению диффузии в жидкостях.

Все сказанное ведет к проблеме исходной решетки. Исходная решетка и рассеяние отдельных атомов определяют комплекс возможных конфигураций атомов жидкости. Рентгенограмма жидкости может быть рассматриваема как результат накладывающихся друг на друга моментальных снимков с ряда моментальных упорядоченных расположений атомов, возможных с точки зрения той или иной исходной пространственной решетки.

Задача модельного толкования кривых вероятности, следовательно, сводится к тому, чтобы, исходя из различных пространственных решеток, приняв во внимание возможные рассеяния, построить кривые вероятности возможных здесь атомных расстояний и затем сравнить их с экспериментальными.

Кратки проделал вычисления для ртути, исходя из пяти возможных решеток: 1) гексагональной, плотно упакованной, 2) кубической, гранцентрированной, 3) кубической, пространственно центрированной, 4) простой кубической и 5) тетрагональной.

Ход рассуждений таков.

Зафиксировав какой-либо атом, сопоставляем его с другими атомами по их появлению в концентрических сферах, в центре которых находится фиксированный атом. Определим число  $L$  как поверхностную плотность атомов на такой сфере

$$L = \frac{Z}{4\pi r^2},$$

где  $Z$  — число атомов в сфере.

Если по оси абсцисс нанести радиусы сфер, а за ординату выбрать  $L$  — поверхностную плотность на них, то для гексагональной, плотно упакованной решетки получается зависимость между  $L$  и  $r$ ,

представленная на рис. 8. Здесь очень близко лежащие линии суммированы в одну.

„Постоянные решеток“, т. е. расстояния соседних атомов, получаем из удельного веса. Соответственно координационным числам 12,8; 6,4 имеем 3,26; 3,16; 290; 2,57 Å. Вертикальные прямые рис. 8 могут быть мерою вероятности появления атома на той или иной сфере. При этом для кристаллических решеток, соответственно строгому расположению атомов в узлах решетки, вероятность, отличную от нуля, мы можем получить только на дискретном ряде сфер. Если же теперь, согласно основному допущению Кратки о рассеянии положений атомов, произвести „размывание“ решетки, то на любом расстоянии от фиксированного атома может появиться какой-либо атом, и поэтому плотность

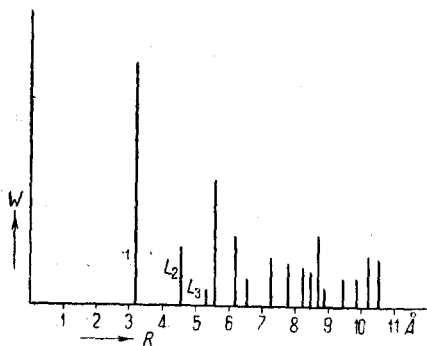


Рис. 8. График вероятности появления атомов на сферах для гексагональной плотной упаковки кристалл. решетки.

вероятности появления атомов теперь уже будет отлична от нуля на любой сфере. Для того чтобы соответствующим образом перестроить диаграмму рис. 8, положим, что для первой сферы вероятность линейно спадает по обе стороны от наиболее вероятнейшего среднего положения.

Чтобы получить размывание для следующих сфер, необходимо принять во внимание то, что относительное смещение атомов  $A$  и  $B$  получается как векторная сумма отдельных смещений промежуточных атомов.

Распространив на эти чисто статистические суммирования диффузионное уравнение Эйнштейна, гласящее, что общее смещение пропорционально корню из числа отдельных смещений, приходим к такому положению: в нашем случае среднее „размывание“ пропорционально корню из расстояния между рассматриваемыми атомами. Положив в основу и здесь линейный закон спадания вероятности (от среднего наиболее вероятнейшего), заменим каждый отрезок рис. 8 треугольником, поверхность которого задается длиной  $L$ , а ширина пропорциональна корню из расстояния от начала координат. Все эти треугольники затем накладываются друг на друга.

На рис. 9 приведены результаты такого построения для пяти исходных решеток.

Вверху дана кривая вероятности Дебая и Менке. Даже для случая такого весьма приближенного подсчета бросается в глаза сходство кривой Дебая и Менке с кривой, полученной приведенным только что способом для гексагональной, плотно упакованной решетки ртути.



Кратки уточняет дальше способ построения кривых вероятности и приходит к плавным кривым, приведенным на рис. 10.

Уточнение расчетов приводит к подтверждению результатов предыдущего, более грубого построения. Таким образом модельное толкование кривой вероятности приводит к заключению, что в основе строения жидкой ртути лежит гексагональная, плотно упакованная решетка.

В работе Кратки впервые предпринята попытка определения структуры жидкого металла. Для предложенного им способа требуется возможно более точное знание общего хода интенсивности с изменением угла рассеяния. Имеющиеся в настоящее время у нас сведения о дифракции рентгеновых лучей в жидких металлах ограничиваются двумя-тремя объектами (ртуть, галлий, таллий). И галлий и таллий дают дифракционную картину, сходную со ртутью. Это позволяет предположить, что и эти металлы в жидком состоянии обладают структурой весьма близкой с той, которую нашел Кратки у жидкой ртути.

Интересно, что характер распределения интенсивности на рентгенограмме галлия приближается к тому, какую дает ртуть по мере того, как температура галлия повышается. Очень возможно, что всем жидким чистым металлам при температурах, далеких от точки кристаллизации, присуща ртутеподобная структура. По мере понижения температуры наряду с такой структурой могут появляться места с таким взаимным расположением молекул, какое металл имеет в твердой фазе. Можно себе представить, что еще задолго до точки затвердевания металла в некоторых местах вследствие температурных флуктуаций могут создаваться условия, благоприятные для взаимной ориентировки молекул соответственно его кристаллическому строению в твердом состоянии. Тогда на рентгенограмме должны появляться максимумы, соответствующие периодам идентичности кристаллов твердого металла. Это не будут линии, конечно, — они будут также размыты вследствие того, что здесь наряду с такими кристаллическими образованиями будут и промежуточные с несколько иными периодами идентичности.

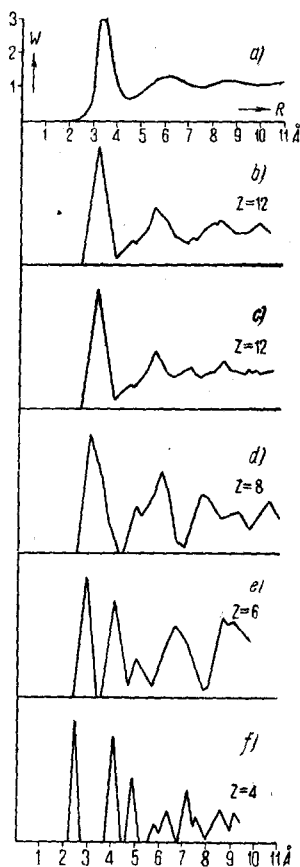


Рис. 9. Кривые вероятности Кратки, полученные для пяти возможных исходных решеток.

В действительности у галлия и наблюдается появление нового максимума при понижении температуры. Интенсивность и резкость его возрастают по мере приближения к затвердеванию. Структуру твердого галлия исследовали Егер, Терпста и Вестенбринк<sup>27</sup>. По их данным как раз в том месте, где у жидкого галлия при понижении температуры появляется этот максимум, у твердого галлия должна находиться интенсивная линия.

Появление этого нового максимума не влечет за собой резкого изменения общего хода интенсивности. Таким образом в жидком галлии при низких температурах, повидимому, сосуществуют и структура ртутеподобная плотно гексагональная и наряду с ней жидкие кристаллические образования, соответствующие структуре твердых кристаллов галлия. При этом последние, вероятно, не являются обломками твердых кристалликов, — это, можно предполагать, весьма кратковременные образования с периодом жизни порядка продолжительности существования в данном месте расплавленного металла увеличенной или уменьшенной плотности вследствие тепловых флуктуаций.

Такое предположение кажется правдоподобным, однако, экспериментального материала еще слишком мало, чтобы можно было

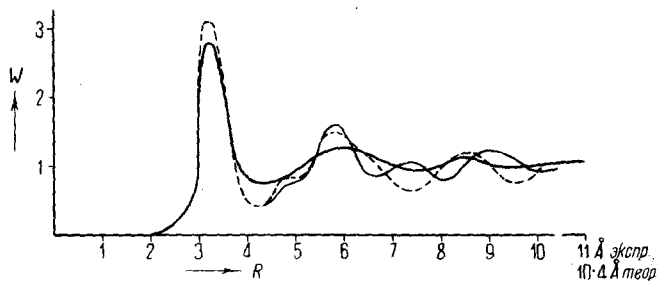


Рис. 10. Утопическая кривая.

сделать более или менее надежные общие выводы о строении жидких металлов.

Следует упомянуть еще об исследовании целого ряда жидких металлов вблизи точки плавления, произведенного Рэндаллом и Руксби<sup>28</sup>, натрий, калий, рубидий и цезий при температуре немного выше точки плавления дают на рентгенограмме максимумы в тех местах, где располагаются интенсивные линии этих металлов в твердом состоянии.

Однако отсутствие кривых интенсивности не позволяет сравнить эти данные с полученными для других металлов Дебаем и Менке, Зауэрвальдом и Теске.

ДИФРАКЦИЯ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ

Чрезвычайно интересным представляется исследование дифракции рентгеновых лучей в жидких сплавах. Для твердых металлических сплавов можно различать три случая: 1) смешанные кристаллы — твердые растворы, 2) химические соединения и 3) эвтектические сплавы. Первые и вторые дают рентгенограммы однородных кристаллов. У твердых растворов обнаруживается обычно 7 решетка того из составляющих металлов, который находится здесь в преобладающем количестве. В эту решетку внедряются атомы другого металла и, не изменяя в большинстве случаев симметрию решетки, изменяют размеры элементарной ячейки. Общий ход интенсивности в этом случае подобен тому, какой наблюдается у основного компонента. В противоположность твердым растворам химические соединения дают совершенно новый ход интенсивности по сравнению со своими составляющими, что соответствует тому, что здесь уже мы имеем дело с другой кристаллической решеткой. И, наконец, эвтектики представляют из себя механическую смесь кристалликов составляющих сплава.

Если принять во внимание, что жидкости также обладают элементами кристаллической структуры, то можно предположить, что в сплавах еще в расплавленном состоянии могут иметь место соотношения, подобные тем, которые наблюдаются в твердых сплавах.

Имеющихся в настоящее время работ в этой области еще недостаточно, чтобы можно было сказать что-либо определенное по этому вопросу.

Однако некоторые намеки на такую аналогию уже можно уловить из работ Зауэрвальда и Теске со сплавами Hg — Tl и Hg — K.

На рис. 11 приведены кривые интенсивности со сплавов Hg<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub> — (II и III), KHg<sub>2</sub> — (V) и чистых Hg и Tl<sub>2</sub> — (I и IV).

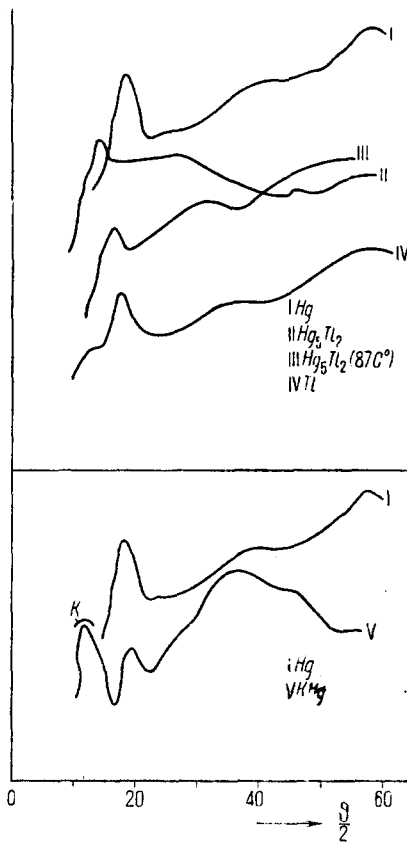


Рис. 11. Кривые Зауэрвальда.

Соединение  $Tl_2Hg_5$  состоит из металлов с близкими порядковыми номерами. Их рентгенограммы мало отличаются друг от друга, если не считать того, что у таллия все три максимума сдвинуты в сторону малых углов. Это находится в согласии с тем, что таллий обладает большим атомом, чем ртуть.

Соединение же  $Tl_2Hg_5$  дает при низких температурах рентгенограмму, резко отличающуюся от рентгенограмм составляющих. Особенно интересно то обстоятельство, что появляется максимум при малых углах, соответствующий, следовательно, большому периоду идентичности. По вычислениям Зауэрвальда величина его хорошо согласуется с размерами молекулы не  $Tl_2Hg_5$ , а  $Tl_2Hg_4$ . Все это говорит за то, что здесь мы имеем дело с новой структурой химического соединения. С повышением температуры (кривая III) первый максимум смещается в сторону больших углов и вся кривая становится сходной с кривыми I и IV, соответствующих чистым ртути и таллию. Трудно предполагать, чтобы в жидких металлах существовали отдельные молекулы, состоящие из металлических атомов подобно тому, что имеет место в случае неметаллических соединений. Однако вполне естественно предположить, что еще задолго до кристаллизации сплав имеет структуру с кристаллическими образованиями, подобными кристаллам химических соединений в твердых сплавах. В таких образованиях должны быть периоды идентичности, определяемые размерами молекул. Сами же молекулы возникают в результате упорядоченного расположения атомов таллия и ртути в кристаллических образованиях жидкого сплава.

Соединение  $KHg_2$  дает также максимум при малых углах.

В жидком состоянии этот сплав образуется с большим тепловым эффектом и уменьшением объема. Это может служить подтверждением того, что и жидкий сплав  $KHg_2$  является химическим соединением.

В заключение необходимо отметить, что рентгенография жидких металлов и сплавов в настоящее время находится в зачаточном состоянии, имеется всего несколько работ по чистым металлам и, пожалуй, единственная работа Зауэрвальда и Теске со сплавами.

И все же полученные результаты уже в значительной степени пролили свет на совершенно неясный до того вопрос о строении жидкостей, и можно с уверенностью сказать, что применение рентгеновых лучей к исследованию строения жидкостей и особенно жидких металлов и сплавов этот вопрос разрешит так же, как это имело место для твердых тел. Однако нужно напомнить, что рентгенография жидкостей находится в несколько более невыгодных условиях по сравнению с рентгеновским анализом твердых тел.

Последний имел своим предшественником богатейший кристаллографический материал, и само понятие пространственной решетки возникло задолго до появления работ Лауэ.

Рентгенография же жидкостей начинает расти, не имея таких предшественников.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Boydston, Phys. Rev. **30**, 911, 1927.
2. A. Soroos, Phys. Rev. **41**, 516, 1932.
3. A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.
4. E. Donat und O. Stierstadt, Ann. d. Phys. **17**, 897, 1933.
5. C. W. Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.
6. G. W. Stewart, Phys. Rev. **29**, 919, 1927; G. W. Stewart and M. Morrow, Phys. Rev. **30**, 232, 1927; G. W. Stewart and M. Mannheimer. Z. anorg. Ch. **171**, 61, 1928; G. W. Stewart, Phys. Rev. **32**, 558, 1928; G. W. Stewart, Rev. of Modern Physics **2**, 116, 1930.
7. C. V. Raman and K. R. Ramanathan, Pr. Ind. Assoc. f. Cultiv. of Science, **8**, 11, 127, 1923.
8. C. A. Sogani, Ind. Journ. Phys. **1**, 357, 1927.
9. P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **2**, 491, 1928.
10. M. V. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 1908.
11. A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1983, 1910.
12. P. Debye, Phys. Z. **31**, 419, 1930.
13. E. Fermi, Z. Physik. **48**, 73, 1928.
14. L. Bewilogua, Phys. Z. **32**, 265, 1931.
15. J. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
16. W. Heisenberg, Phys. Z. **32**, 737, 1932.
17. P. Debye, Phys. Z. **28**, 135, 1927.
18. P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
19. P. Debye und H. Menke, Ergebnisse d. Technischen Röntgenkunde B. **11**, 1, 1931.
20. H. Menke, Phys. Z. **33**, 593, 1932.
21. P. Debye und H. Menke, Phys. Z. **31**, 797, 1930.
22. H. H. Meyer, Ann. d. Phys. **3**, 701, 1930.
23. J. A. Prins, Z. Physik **71**, 445, 1931.
24. F. Sauerwald und W. Teske, Z. anorg. Ch. **210**, 247, 1933.
25. O. Kratky, Phys. Z. **34**, 482, 1933.
26. J. T. Randall und H. P. Rooksby, **130**, 473 1932.
27. F. M. Jäger, P. Terpsta u. H. G. Westenbrink, Z. Phys Krist. **66**, 195, 1928.