

О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ ПО РЕНТГЕНОГРАММАМ*

И. В. Радченко, Днепропетровск

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время всеми признавалось, что в жидкости молекулы размещены совершенно неупорядоченно, и жидкость по своим свойствам гораздо ближе к газообразному состоянию, чем к твердому. Однако в последнее время стал известен ряд фактов, заставляющих предполагать существование упорядоченности в размещении молекул жидкости, и иногда и непрерывности перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое (Я. И. Френкель).

Некоторые указания на наличие упорядоченной структуры в жидкости дает нам характер изменения физических свойств жидкости при переходе из твердого состояния в жидкое (удельная теплоемкость, электропроводность, теплопроводность термоэ. д. с., раман-спектры и т. д.). Однако наиболее полные сведения о структуре жидкости могут дать рентгенографические исследования. Способы определения структуры жидкости по рентгенографическим данным и составляют предмет настоящей статьи.

Прежде чем начать рассмотрение интересующего нас вопроса, мы выясним, что обычно понимается под „структурой жидкости“. Надо заметить, что единогласия в этом вопросе еще нет.

Согласно представлениям американского физика Стюарта, жидкость во всякий данный момент состоит из большого числа областей, обладающих некоторой упорядоченностью в размещении молекул, близкой к той, которая имеется в кристаллическом состоянии. При этом резкие границы между областями отсутствуют, области с высшей степенью упорядоченности постепенно переходят в области с меньшей упорядоченностью, и рассматриваемая нами молекула оказывается то в области большей упорядоченности, то в области меньшей упорядоченности. Упорядоченные области на-

* О рассеянии рентгеновых лучей жидкостями см. Корсунский, Успехи физич. наук, X, № 5—6, 1930 г., Данилов, Успехи физич. наук, XIV, № 4, 1934 г., П. Дебай, Молекулярная структура жидкостей, Успехи физич. наук, т. XIV, № 7, 1934 г.

званы Стюартом¹ „сиботактическими группами“. Изучая рассеяние рентгеновых лучей, главным образом, органическими жидкостями, газами вблизи критической температуры² и растворами солей³, Стюарт и его сотрудники накопили огромный экспериментальный материал в пользу своей теории.

Экспериментальным базисом теории Стюарта служили следующие факты:

1. Почернение на рентгенограммах жидкости в области малых углов так же мало, как и в случае кристаллов (в монохроматических лучах), тогда как в случае газов почернение в области малых углов особенно интенсивно и спадает с увеличением угла дифракции.

2. Дифракционные кольца на рентгенограммах жидкости появляются вблизи тех углов дифракции, где в случае кристаллических порошков появляются особенно интенсивные линии.

3. Некоторым экспериментальным подтверждением теории Стюарта служит также и тот хорошо известный факт, что линии на рентгенограммах Дебая - Шеррера начинают расширяться⁴ по мере того, как кристаллики уменьшаются в своих размерах, и таким образом рентгенограмма мелкодисперсного твердого вещества приближается к рентгенограмме жидкости.

На основании экспериментальных данных Стюарт пришел к выводу, что в сиботактическую группу входят от 100 до 1 тыс. молекул⁵. При этом им высказывалась мысль, что такие группы могут существовать уже в газообразном состоянии при температурах значительно выше критической, и решающее значение для их образования имеют не столько давление и температура, сколько удельные объемы^{5, 6}.

Несколько иные черты в представлении о строении жидкости внесены Дебаем⁷ и несколько ранее, независимо, Принсом и Цернике⁸. Исходным пунктом этой теории является утверждение, что хотя распределение молекул в жидкости или достаточно плотном газе точно указать нельзя, все же его можно представить при помощи некоторой функции вероятности, так называемой „функции распределения“ $W(r)$. Эта функция определяет вероятность появления атомов на данном расстоянии от произвольно выбранного атома. Согласно теории, между $W(r)$ и угловым распределением интенсивности рассеянных рентгеновых лучей существует следующая зависимость:

$$\rho(1 - W) = 2 \frac{a^3}{\lambda^3} \int_0^{\infty} s(1 - E) \sin 2\pi r s ds, \quad (1)$$

где $\rho = \frac{r}{\lambda}$, $r = r_n - r_m$ равно расстоянию между n -ым и m -ым атомом, $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$, λ — длина волны и $E(s)$ — наблюдаемая интенсивность, исправленная на поглощение и поляризацию рентгеновых лучей. С помощью этой формулы по данной функции

распределения можно вычислить кривую интенсивности, и, наоборот, по известной кривой углового распределения интенсивности можно вычислить функцию распределения молекул. Этим методом Дебаю удалось по экспериментальной кривой интенсивности вычислить распределение атомов в жидкой ртути⁹ и показать существование предпочтительных расстояний, на которых появление атомов более вероятно, чем на расстояниях, чуть больших или чуть меньших. Дальнейшими опытами было установлено, что это размещение молекул в ртути соответствует плотной упаковке шаров, между которыми нет сил взаимодействия.

В теории Дебая появление интерференционной картины (вследствие рассеяния различными атомами) отнюдь не связывается с существованием каких-либо квазикристаллических областей или сиботактических групп, а только с известным распределением плотности (в атомах на см^3). Независимо от того, существуют ли такие области или нет, дифракционная картина в обоих случаях будет одинаковой, если распределение атомов выражается одной и той же функцией распределения. Следовательно, указанной теорией можно воспользоваться также и для определения распределения молекул в твердых телах. Этим методом Гингриг и Уоррен нашли распределение атомов в ромбической сере¹⁰. Уоррен нашел функцию распределения для сажи¹¹.

Вместе с тем Дебаем¹² было показано, что даже при полной беспорядочности в размещении атомов*, когда вероятность появления какого-либо атома в любой точке вблизи данного атома, за исключением сферы с объемом $\frac{4\pi}{3} a^3$ (a — диаметр молекулы), равна единице, появляется дифракционная картина, имеющая все черты, типичные для рассеяния жидкостью. В этом случае интенсивность рассеяния может быть вычислена по формуле

$$I = N \left\{ I_i + I_m \left[1 - \frac{\Omega}{V} \frac{3}{a^3} (\sin u - u \cos u) \right] \right\}, \quad (2)$$

где $u = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\varphi}{2}$, $\Omega = N \frac{4\pi}{3} a^3$ — равно сумме эффективных объемов всех молекул и I_i — интенсивность интерференции рентгеновых лучей, рассеянных электронами, входящими в состав одной молекулы. Из этой формулы следует, что даже в случае отсутствия каких-либо группировок молекул при достаточной плотности вещества должен наблюдаться максимум интенсивности, становящийся тем более резким, чем больше $\frac{\Omega}{Va}$, т. е. плотность вещества.

При этом имеется в виду появление максимума, обусловленного интерференцией лучей, рассеянных различными молекулами. Эксперименты Гарвея¹³ с рассеянием рентгеновых лучей газами под давлением дали вполне удовлетворительное качественное согласие

* В случае плотного газа

с результатами уравнения (2). Гарвей на основании своих опытов с газами при температурах выше критической пришел к выводу, что полученные на рентгенограммах максимумы интенсивности обусловлены исключительно плотностью газа, а не наличием каких-либо упорядоченных областей, существование которых при температурах выше критической трудно предполагать.

Некоторые авторы на основании своих опытов пришли к выводу о полном отсутствии в жидкости „квазикристаллических областей“. Например, Уоррен¹⁴, исследовавший рентгенографически жирные кислоты, нормальные спирты и парафины, пришел к заключению, что для получения дифракционной картины, согласной с экспериментами, достаточно, чтобы только ближайшие соседи были размещены приблизительно параллельно друг другу. Катцов исследовал воду, пентан, декан, бензол¹⁵ и циклогексан и вычислением показал, что наблюдаемая дифракционная картина может быть объяснена, если только ближайшие четыре молекулы будут известным образом ориентированы друг относительно друга. Захариасен¹⁶, изучая рассеяние метиловым (и нониловым) спиртом, полагает, что если учесть „форму молекул“ и ориентацию ближайших соседей, то должна получиться наблюдаемая дифракционная картина, и нет надобности для ее объяснения в какой-либо „квазикристаллической“ структуре.

Однако можно думать, что результатами только что указанных работ не отрицается вообще значение упорядоченности и ориентации для образования дифракционной картины и доказываем только то, что главную роль в создании интерференционных максимумов играют ближайшие соседи. В большинстве случаев это действительно так и бывает. Именно поэтому часто давала удовлетворительное согласие с опытом первоначальная примитивная теория Кеезома¹⁷ о рассеянии жидкостью, в которой учитываются только ближайшие соседи. Однако, как показали Принс и Петерсен¹⁸, возможны случаи, когда появление главного максимума обязано не ближайшим соседям, а более удаленным (например, в случае алмазоподобной структуры).

Кроме того, следует заметить, что хотя — даже при полной неупорядоченности в размещении молекул — возможно появление дифракционных колец, однако эти максимумы значительно менее интенсивны, чем в случае наличия некоторой упорядоченности. Вычислив, например, по уравнению (2) кривую интенсивности для ртути в предположении неупорядоченного размещения атомов и сравнив ее с кривой интенсивности для плотной упаковки, обнаруживаем некоторое сходство. Тем не менее это сходство только качественное и ограничивается областью первого максимума (рис. 1). При появлении упорядоченности в жидкости первый максимум становится более резким, и возникают дальнейшие максимумы.

Некоторую ясность в вопросе о строении жидкостей может, по видимому, внести изучение изменений в рентгенографической картине, вносимых в нее различными воздействиями: электрическим полем¹⁹, магнитным полем^{20, 21}, повышением температуры²⁵

и т. п. Может оказаться полезным для этой цели также изучение смесей жидкостей¹², а также металлических сплавов.

Наличие двух точек зрения на структуру жидкости делает интересным рассмотрение различных методов рентгенографического

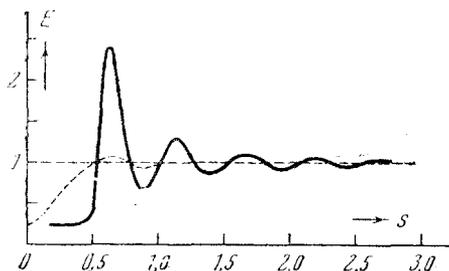


Рис. 1. Кривая интенсивности для ртути. Сплошная кривая — экспериментальная. Пунктирная — вычислена по формуле (2) в предположении неупорядоченного размещения молекул

изучения структуры жидкости и полученных этими методами результатов.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ ПО РЕНТГЕНОГРАММАМ

Прежде всего следует отметить, что все способы определения размещения молекул в жидкости по рентгенограммам требуют обоснованной и проверенной теории рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях. Однако, чтобы создать такую теорию, надо уже иметь возможно более точное представление о размещении молекул в жидкости. Известно, что быстрое развитие рентгенографического исследования кристаллов объясняется тем, что к моменту первых попыток приложения рентгеновского метода к исследованию структуры кристаллов уже имелась в распоряжении приблизительная и, кстати, довольно точная картина их строения, найденная другими методами. Однако к моменту возникновения рентгенографии жидкостей размещение молекул в жидкости было совершенно неизвестно. Более того, вопрос об этом даже не ставился, поскольку считалось в согласии с теорией ван-дер-Ваальса, что размещение молекул в жидкости беспорядочное, аналогичное размещению их в газе. Первой достаточно точной теорией, дающей возможность определять размещение молекул в жидкости, являлась теория Принса и Цернике⁸ и Дебая⁷.

Способы определения размещения молекул в жидкости по рентгенограммам можно разбить на две группы:

К первой группе мы отнесем те способы, в которых на основании экспериментально найденного распределения интенсивности делается вычисление функции распределения.

Ко второй группе мы отнесем все те способы, в которых на основании каких-либо предпосылок вычисляется или подбирается функция распределения так, чтобы полученное из нее распределение интенсивности соответствовало экспериментально найденному.

а) Вычисление размещения молекул в жидкости по экспериментальной кривой интенсивности рассеяния рентгеновых лучей. Такое вычисление впервые было произведено Дебаем и Менке⁹. Согласно теории Дебая⁷, интенсивность рассеяния может быть выражена следующим уравнением:

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

где $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$, d^3 — объем, предоставленный одному атому,

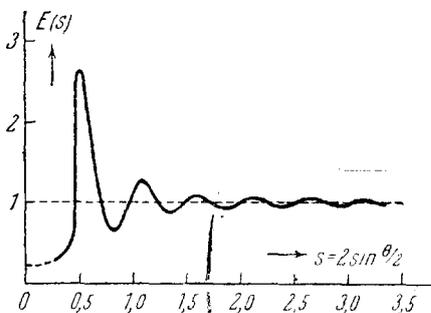


Рис. 2а. Кривая интенсивности для ртути

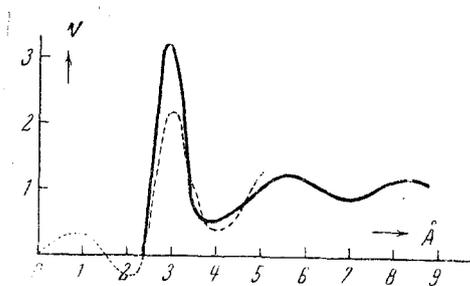


Рис. 2б. Радиальное распределение атомов ртути. Сплошная кривая получена вычислением из экспериментальной кривой интенсивности (рис. 2а). Пунктирная кривая соответствует плотной упаковке шаров

$W(\rho)$ — функция распределения и $\rho = \frac{r}{\lambda}$. $E(s)$ связано с экспериментально определяемой функцией интенсивности рассеяния $I(s)$ уравнением

$$I = \frac{1 + \cos^2\theta}{2} N \psi^2 E(s),$$

где N — число атомов в рассеивающем объеме и ψ — атомный фактор. Обращением этого интеграла по Фурье получаем выражение

$$\rho [1 - W(\rho)] = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^\infty s [1 - E(s)] \sin 2\pi \rho s ds. \quad (4)$$

Воспользовавшись этим уравнением и экспериментально полученной кривой интенсивности для ртути, Дебай и Менке получили функцию распределения $W(r)$ молекул в ртути (рис. 2а и 2б). По этой же формуле Менке определил также размещение молекул в жидком галлии (рис. 3а и 3б). Тарасов и Уоррен²³ по этому же методу вычислили размещения молекул в жидком натрии.

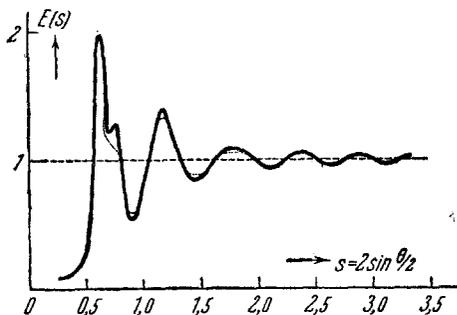


Рис. 3а. Экспериментальная кривая интенсивности для жидкого галлия

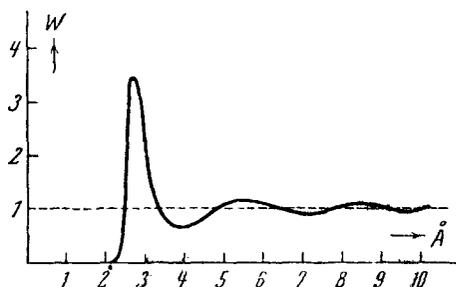


Рис. 3б. Радиальное распределение молекул в жидком галлии, найденное вычислением по экспериментальной кривой интенсивности (рис. 3а)

Однако попытка воспользоваться указанным способом для определения размещения сложных молекул как, например, CCl_4 , не могла увенчаться успехом. Выражение для интенсивности рассеяния в этом случае имеет вид²⁴

$$I = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} N \left\{ F_i - F_a \frac{\lambda^3}{d^3} \frac{2}{s} \int_0^{\infty} [1 - W(\rho)] \sin 2\pi s \rho d\rho \right\}, \quad (5)$$

где F_i — слагаемое интенсивности, обусловленное интерференцией внутри одной молекулы. Ввиду того что $F_i \neq F_a$, интеграл не обращается, а следовательно, нельзя непосредственно определить и $W(\rho)$. Заметим, однако, что Масакатсу Огура²⁵ указал на возможность обращения указанного интеграла в случае CCl_4 , учтя,

кроме рассеяния атомами с неизменной длиной волны (немодифицированное излучение), также и некогерентное излучение с измененной длиной волны (комптоновское)*. Полученное им выражение имеет вид

$$W(\rho) = 1 + \frac{v}{2\rho\lambda_0} \int_0^\infty \frac{k(I - I_i)}{I_a} \sin \pi k \lambda_0 \rho dk. \quad (6)$$

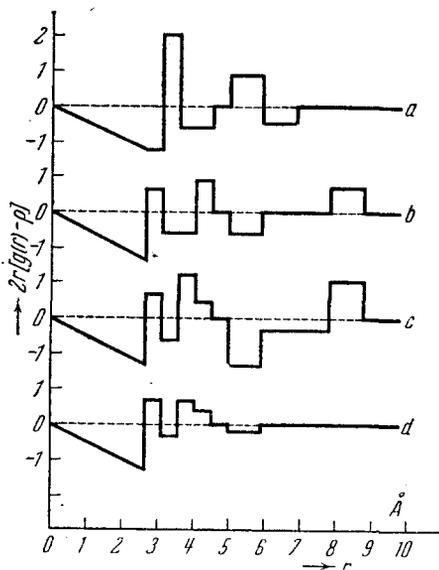


Рис. 4. Функции распределения для возможных типов размещения молекул воды (Берналь и Фаулер)

где I — наблюдаемая интенсивность, I_i — интенсивность рассеяния атомами, входящими в состав одной молекулы, с учетом как модифицированного, так и немодифицированного излучения, I_a — интенсивность, обусловленная внешней интерференцией, и $k = \frac{4}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$.

Какие результаты может дать приложение этого уравнения к определению размещения молекул в жидкости по рентгенограммам — трудно сказать: подобных попыток еще не делалось. Одно из преимуществ рассмотренного нами метода состоит в том, что он не связан с какими-либо модельными представлениями или произвольными допущениями.

В основании второй группы способов определения размещения молекул в жидкости по рентгенограммам, как мы уже упоминали, лежит предварительное вычисление или подбор функции распределения.

* При этом предполагается, что интенсивности измеряются в абсолютных единицах.

б) Подбор функции распределения. Примером определения размещения молекул в жидкости путем подбора функции распределения может служить определение расположения молекул в воде, произведенное Дж. Берналем и Фаулером²⁶. Сравнение экспериментальной кривой дифракции рентгеновых лучей в воде* с теоретической кривой для случая плотной упаковки (ртутеподобной) приводит к выводу, что размещение молекул в воде суще-

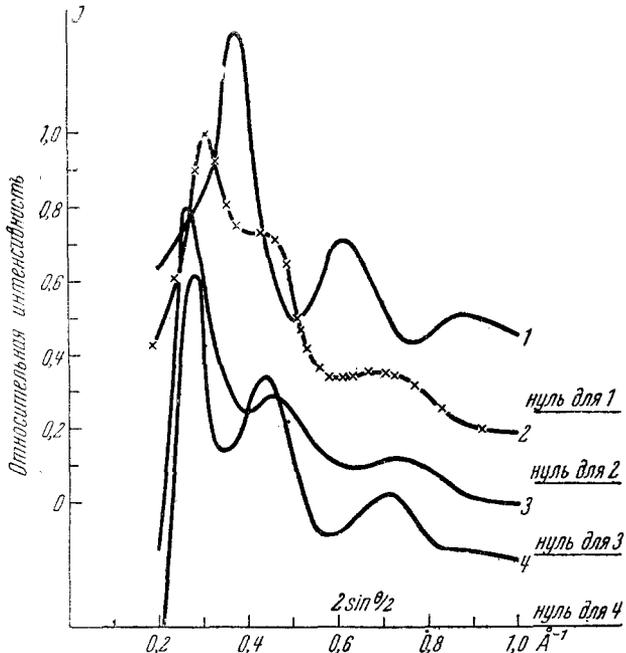


Рис. 5. Кривые рассеяния рентгеновых лучей в воде (Берналь и Фаулер): 1 — теоретическая кривая для плотной упаковки, 2 — экспериментальная кривая, 3 — теоретическая кривая для распределения типа кварца, 4 — теоретическая кривая для распределения типа льда—тридимита

ственно отлично от ртутеподобного размещения. Поэтому Берналь и Фаулер сделали ряд предположений о возможной структуре воды, при которой можно было бы объяснить ее физические свойства, например — объемные изменения при приближении к точке кристаллизации и при переходе из жидкого состояния в твердое, структуру в кристаллическом состоянии, высокую диэлектрическую постоянную и т. п. Затем ими были построены функции распределения для различных возможных типов размещения молекул, а именно: для размещения типа льда — тридимита (кривая *b* рис. 4) и для расположения типа кварца (кривая *c*).

* Наиболее полные и точные результаты исследований принадлежат Майеру, Стюарту и Амальди.

Далее, по этим функциям распределения $g(r)$ с помощью формулы Принса

$$I_0 = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - \rho] \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (7)$$

где $s = \frac{4\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$ и ρ — среднее значение плотности, были вычислены кривые интенсивности. Сравнение экспериментальной кривой интенсивности с построенными, таким образом, теоретическими

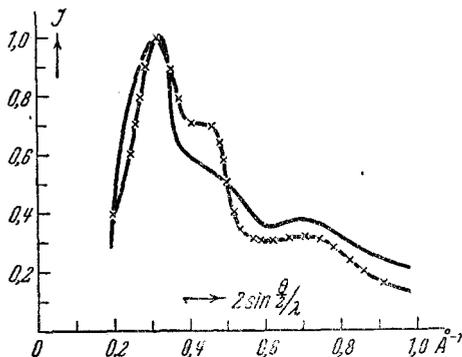


Рис. 6. Видоизмененная теоретическая кривая интенсивности рассеяния рентгеновых лучей в воде и экспериментальная кривая (Берналь и Фаулер)

кривыми (рис. 5) показало, что экспериментальная кривая ближе всего к кривой c . Далее, Берналю и Фаулеру удалось получить еще лучшее согласие с экспериментальной кривой, когда они несколько видоизменили функцию распределения c , предположив наличие некоторого отклонения от правильного размещения молекул воды, в особенности же на больших ($> 4 \text{ \AA}$) расстояниях (от произвольно выбранной молекулы) и при повышенных температурах. Распределение $g(r)$ для видоизмененной кварцеподобной структуры дает кривая d (рис. 4). Вычисленная по этой измененной функции $g(r)$ кривая интенсивности очень близка к экспериментальной (рис. 6). Некоторое отличие в относительной интенсивности второго максимума по Берналю и Фаулеру объясняется тепловым движением, разрушающим идеальную структуру и приближающим размещение молекул к беспорядочному.

с) Вычисление функции распределения. Вычисление функции распределения $W(r)$, или в обозначении Принса $g(r)$ связано с большими математическими трудностями. Такое вычисление производил, например, Кирквуд³¹, хотя и не для целей рентгенографического анализа жидкости. Применяв метод статистической механики к флюидным смесям, он нашел приближенную

функцию распределения пар молекул, типичную для плотных флюидных состояний вещества. Для частного случая шарообразных молекул, между которыми действуют притягательные силы типа $\frac{\gamma}{r^6}$, Кирквуд получил кривую распределения $g(r)$, до некоторой степени сходную с кривой Дебая и Менке для ртути. Нужно отметить, что в этой теории ван-дер-ваальсовы силы играют главную роль в создании второго максимума. При отсутствии сил притяжения получился бы только один максимум при r , равном диаметру молекулы. Отсутствие второго максимума и минимума для твердых шариков, конечно, представляет слабое место теории. Однако этот недостаток, по утверждению Кирквуда, устраняется, если произвести более точное вычисление, что возможно, хотя и сопряжено с большими математическими трудностями. В случае более точных вычислений могут быть найдены теоретически не только первый и второй максимумы и минимумы, но также и дальнейшие.

д) Определение функции распределения на модели. Другой путь к определению функции распределения основан на увеличении масштаба.

Этот способ отличается от других своей простотой и большой наглядностью. Одним из первых им воспользовался Принс для выяснения того, как возникает дифракционная картина при рассеянии жидкостью.

Роль молекул в жидкости в двухмерной модели Принса²⁷ играли семена, насыпанные в один слой на стеклянной пластинке. Изменяя постепенно плотность покрытия пластинки семенами, можно было непосредственно наблюдать их распределение. Более того, при помощи этой модели можно получить дифракционную картину, сходную с картиной рассеяния рентгеновых лучей. Действительно, если положить стеклянную пластинку с семенами на объективную линзу вертикального телескопа и визировать на удаленный источник света, то вокруг него появятся размытые дифракционные кольца (рис. 7). На рис. 7 видно, как дифракционная картина, типичная для газа, с увеличением плотности переходит в дифракционную картину, типичную для жидкости. Количественную связь между распределением и дифракционной картиной особенно легко установить в случае „газообразного состояния“. Простые рассуждения показывают, что в этом случае дифракционная картина при рассеянии N частицами отличается от дифракционной картины рассеяния только одной частицей лишь тем, что она в N раз сильнее. Наибольший интерес представляет связь между дифракционной картиной и распределением частиц при плотной упаковке. Для установления закона распределения частиц в этом случае можно поступить следующим образом. Проткнув иглой центры тяжести зернышек, на полученную картину размещения этих центров накладываем прозрачную „круговую шкалу“ с concentрическими кругами и подсчитываем, сколько зернышек попадает в каждую кольцевую полосу, а затем делим полученные числа на

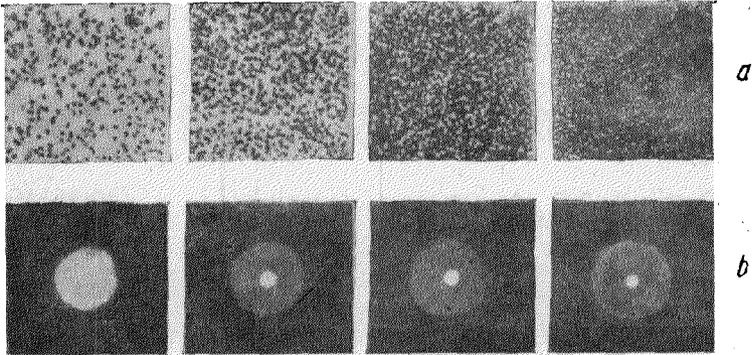


Рис. 7,а. Распределение семян на стеклянной пластинке (Принс)
Рис. 7,б. Экспериментальные картины дифракции видимого света, соответствующие распределениям рис. 7,а (Принс)

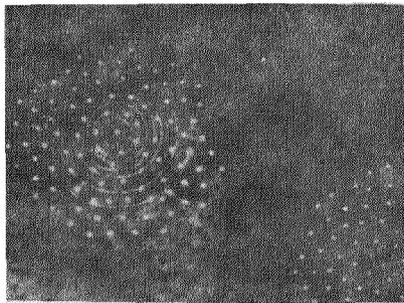


Рис. 8. К определению функции распределения (Принс)

площадь соответствующего кольца. Эта операция была повторена Принсом в 10 различных местах имеющейся у него картины размещения частиц и затем было найдено среднее из 10 измерений (рис. 8). Таким способом определяется средняя плотность $g(r)$ точек в функции от расстояния от произвольно выбранной точки. Функции распределения $g(r)$ для четырех случаев I, II, III, IV рис. 7 представлены на рис. 9,а. По известной функции $g(r)$

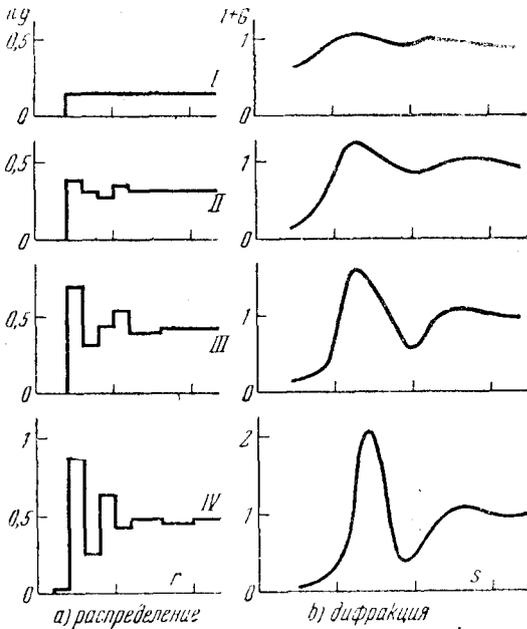


Рис. 9,а. Функции распределения для четырех случаев I, II, III, IV, рис. 7.

Рис. 9,б. К вычислению кривых интенсивности для распределений рис. 9, а.

можно вычислить интенсивность рассеяния света в функции от угла дифракции или в функции от другой независимой переменной

$$s = \frac{2\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} :$$

$$I = I_0(s) \left[1 + \int_0^\infty dr 2\pi r g(r) J(rs) \right] = I_0(s) [1 + G(s)], \quad (8)$$

где I_0 — интенсивность, которая получалась бы в случае беспорядочного размещения частиц, $J(rs)$ — бесселева функция нулевого порядка. Множителем $[1 + G(s)]$ учитывается эффект упорядоченности в размещении молекул. Значение $[1 + G(s)]$ вычислено для всех четырех случаев, и результаты графически представлены на рис. 9б. Если умножить полученные выражения $[1 + G(s)]$ на

$I_0(s)$ и сравнить эти теоретические кривые с экспериментальными кривыми распределения интенсивности, которые можно получить микрофотометрированием снимков рис. 7,а, получится удовлетворительное согласие с опытом.

Аналогичные опыты производил и Дебай²⁸ для изучения того, как возникают предпочтительные расстояния при размещении атомов ртути. В коробочку со стеклянной крышкой были помещены в один слой стальные шарики так, чтобы между ними еще оставались свободные промежутки. Два шарика были окрашены в черный цвет. Коробочка многократно встряхивалась и после каждого встряхивания измерялось расстояние между черными шарами. Такой опыт был повторен 6 тыс. раз. Затем на основании полученного числового материала была найдена статистика повторяемости различных расстояний. При этом получилась кривая, аналогичная кривой распределения атомов в ртути, найденная вычислением по рассеянию рентгеновых лучей. Этими опытами наличие в ртути плотной упаковки было подтверждено.

Особенно интересным модельным опытом является способ Морелля²⁹. В этом опыте моделью молекул служили твердые желатиновые шарики диаметром около 4 м.м. Около тысячи таких шаров были помещены в раствор желатинной такой же плотности, налитый в стеклянную плоскопараллельную кювету. Твердые шарики в растворе не тонули и не всплывали и практически оставались невидимыми. Среди множества таких невидимых шаров несколько шариков (6—10) были окрашены в густочерный цвет. Фотографическая пленка плотно прижималась к двум смежным бокам кюветы. Моментальный снимок производился одновременно в двух проекциях. После получения снимка кювета встряхивалась и снова производился снимок. Общее число снимков в одной серии опытов было около тысячи. По фотоснимкам определялось расстояние между каждой парой шаров и вычислялась относительная частота повторений того или другого расстояния в одной серии опытов. Среднее число молекул \bar{N} в объеме V на расстоянии r от центра определялось по формуле:

$$\bar{N} = \frac{3V(N-1) \sum_0^{r_2} x}{4\pi N \sum_0^{\infty} (x) (r_2^3 - r_1^3)}, \quad (9)$$

где N — число молекул, V — объем, r_1 и r_2 — радиусы, $\sum_0^{\infty} x$ — общее число измерений в серии, x — число повторений каждого из расстояний между шарами. Результаты четырех серий опытов приведены на рис. 10. Вверху для сравнения помещена кривая Менке для ртути, которая была вычислена по экспериментальной кривой

углового распределения интенсивности. Условия опытов приводим в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Серия	Общее число измерений $\left(\sum_0^{\infty} x\right)$	Общее число шаров (N)	Число черных шаров	Диаметр шаров в см	Объект системы (V) в см ³	„Степень разрежения“
B	1121	614	7	0,422	60	1,84
B'	820	300	6	0,48	45	1,92
C	1120	371	7	0,432	60	2,84
D	1035	500	10	0,39	30,5	1,45

Под „степенью разрежения“ следует понимать отношение общего объема смеси к объему, который занимали бы шары при самой плотной упаковке. Так как разрежения в сериях B и B' приблизительно одинаковы, результаты измерений для этих двух серий отложены на одном и том же графике B рис. 10.

Сравнение полученных кривых с кривой Менке для ртути подтверждает тот факт, что ртуть имеет гексагональную плотную упаковку, или еще вероятнее, по мнению Морелля, смесь гексагональной и кубической плотных упаковок.

Модель жидкости Морелля представляет широкие возможности для определения распределения в случае частиц неодинакового размера, палочкообразной формы и т. п.

е) Определение $W(r)$ вычислением на основе модельных представлений. Теперь рассмотрим способ определения функции распределения вычислением на основе модельных представлений. Первые шаги в применении этого способа сделал Принс³⁰ уже в своей работе 1929 г. Он допустил, что: 1) молекулы имеют вид твердых шариков, 2) силы взаимодействия между ними отсутствуют и 3) свобода движений молекул настолько ограничена, что в первом приближении среднее расстояние между молекулами можно считать равным их диаметру. Затем, заранее предположив существование плотной упаковки и воспользовавшись в качестве вспомогательного средства кривыми распределения в одномерном случае, он нашел приблизительный вид $W(r)$ в трехмерном случае.

В только что рассмотренных нами случаях определения размещения молекул предполагалось, что силы взаимодействия или отсутствуют или не играют существенной роли в создании имеющегося у нас размещения молекул. Перейдем теперь к рассмотрению способов определения функции распределения в том случае, когда силами взаимодействия пренебрегать нельзя.

Размещение молекул, имеющееся в жидкости, естественно можно рассматривать как распределение, возникшее из размещения в

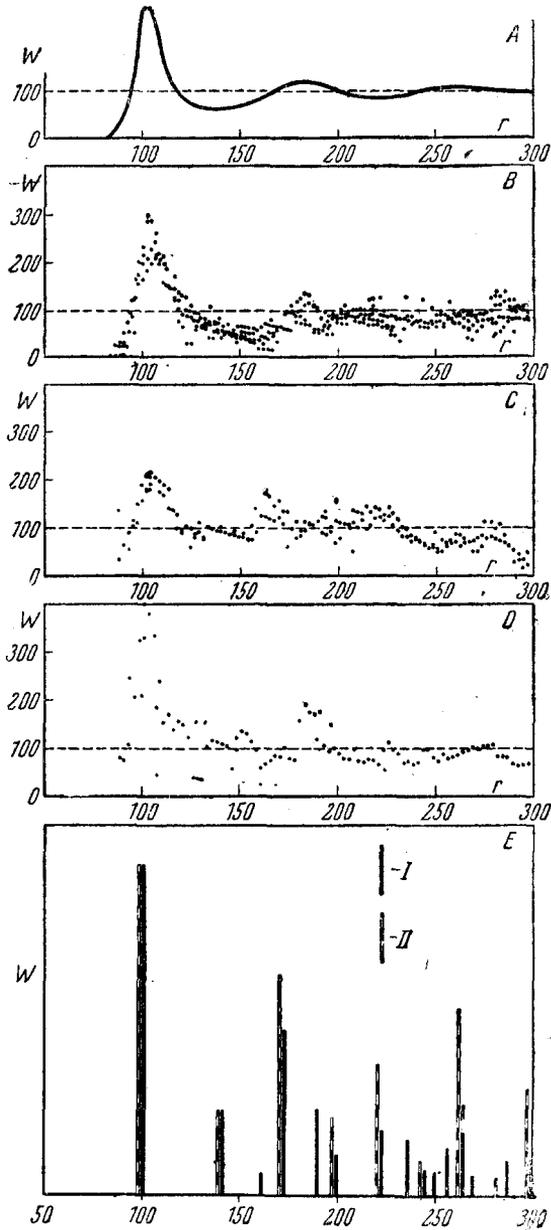


Рис. 10. А — экспериментальная кривая распределения атомов в ртути (Менке); В — наложенные друг на друга функции размещения желатиновых шаров со „степенью разрежения“ 1,84 и 1,92; С — размещение шаров при „степени разрежения“ 2,84. D — Размещение шаров при „степени разрежения“ 1,45. E — Распределения в идеальных гексагональной плотной и кубической плотной кристаллических решетках. I — гексагональная плотная упаковка. II — кубическая плотная упаковка.

„газообразном состоянии“ по мере того, как при увеличении плотности газа начали заметно действовать упорядочивающие силы взаимодействия. Этим путем шел, например, Петерлин³¹. С другой стороны, можно исходить из того, что данное размещение в жидкости возникло из размещения в состоянии кристаллическом путем постепенного ослабления связей между атомами у кристалла по мере возрастания температуры выше точки плавления. Можно думать, что в жидкости при этом сохраняется, по крайней мере вблизи точки плавления, некоторое подобие той структуры, которая имела в твердом состоянии (так называемая „размытая“ структура). Эта идея лежит в основе способа Кратки, к рассмотрению которого мы теперь и переходим.

Независимость метода Дебая от модельных представлений или каких-либо допущений, несомненно, является достоинством. Однако по мнению Кратки³² именно в этом и его слабая сторона. Будучи свободным от модельных представлений, метод Дебая является неполноценным, поскольку он не дает ответа на вопрос о том, каким образом данное размещение молекул возникло, какое участие принимали в его создании отдельные атомы. Кратки пытался восполнить этот пробел теории следующим образом. Он предположил, что имеющиеся в жидкости размещения возникали из размещений в идеальных кристаллических решетках путем „размывания“ под действием теплового движения. Имея под руками кривую распределения, вычисленную по экспериментально найденному распределению интенсивности, и сопоставляя ее с теоретическими „образцами“ кривых распределения, можно решить вопрос об „исходной решетке“, т. е. указать, из какого идеального размещения могло быть получено данное размещение, если учесть, что молекулы вследствие теплового движения могут несколько смещаться с предназначенных им мест идеальной структуры, образуя „размытую“ структуру, носящую на себе следы исходной. В качестве исходной структуры Кратки берет такие идеальные кристаллические структуры (решетки гексагональную, кубическую, кубическую плотно упакованную, кубическую внутрицентрированную, тетраэдрическую), в случае которых жидкость можно считать одноатомной и изотропной, и затем производит их размывание сначала приближенным способом, а затем более точным. Рассмотрим подробнее приближенный способ, так как в нем наиболее отчетливо выступают основные идеи, положенные в основу способа.

Взяв один атом за центральный в данной идеальной структуре, описываем около него ряд концентрических сфер и определяем поверхностную плотность атомов на каждой сфере по формуле:

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

где R — расстояние от выбранного нами атома до поверхности сферы, Z — число атомов в рассматриваемом шаровом слое. Вычисленные значения L откладываются как ординаты для соответствующих значений R . Полученный, таким образом, график (рис. 11)

надо „размыть“. Тогда атомы будут находиться не только на дискретных расстояниях от центрального атома, но и на любых других расстояниях. Для размывания надо знать закон размывания. Кратки выбирает в качестве первого приближения линейный спад плотности вероятности появления атомов по мере отклонения их в ту или другую сторону от наиболее вероятного положения. Если воспользоваться далее диффузионным уравнением Эйнштейна и учесть, что смещение какого-либо атома по отношению к данному является геометрической суммой всех смещений атомов,

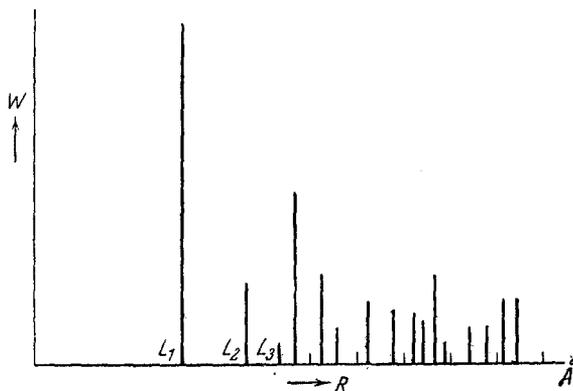


Рис. 11.

находящихся между ними, можно предположить, что отклонение атомов от наиболее вероятного положения пропорционально корню квадратному из расстояний от начального атома. При таких условиях размывание производится следующим образом. Каждую из вертикальных прямых рис. 11 заменяем треугольником, у которого высота равна соответствующему значению L , а основание пропорционально корню квадратному из расстояний от начала. Полученные треугольники накладываются друг на друга, и в результате получают кривые, представленные на рис. 12. Сравнивая экспериментальную кривую Дебая для Hg с размытыми кривыми идеальных структур, обнаруживаем очевидное сходство кривой для Hg с кривой размытой гексагональной плотной упаковки, что находится в согласии с другими исследованиями.

На более точном способе размывания здесь не останавливаемся. Отметим только, что и в этом способе для определения исходной структуры жидкости необходимо знать полученную каким-либо образом кривую распределения атомов. Таким образом способ Кратки не имеет самостоятельного значения и является по существу только дополнением к имеющимся способам определения размещения молекул в жидкости по рентгенограммам. Заслуга Кратки в том, что он развил далее идеи Принса, Марка и др. об исходной решетке^{8, 30, 36}. Принс¹⁸ воспользовался идеей о „размытии“ структуры в качестве самостоятельного средства распознавания структуры. Рассмотрим этот способ,

Общее выражение для углового распределения интенсивности в пучке рассеянных рентгеновых лучей по Принсу дается выражением

$$i(s) = 1 + \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(sr)}{sr}, \quad (10)$$

где $s = \frac{4\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$, i — интенсивность, деленная на интенсивность, которая получилась бы, если бы то же число молекул рассеивало без фазовых соотношений, $dr 4\pi r^2 g(r)$ — вероятность нахождения молекулы внутри тонкого сферического слоя толщины dr и радиуса r , имеющего центром произвольно выбранную молекулу.

В случае идеальной структуры при отсутствии теплового движения функция $g(r)$ для кристаллов определяется чисто геометрическими соображениями. Например, если ближайшее расстояние между молекулами равно a , то для простой кубической решетки найдем шесть соседей на расстоянии a , двенадцать соседей на расстоянии $a\sqrt{2}$, восемь соседей на расстоянии $a\sqrt{3}$ и т. д.

В случае кристаллического состояния выражение для $g(r)$ не будет собственной функцией, поэтому формулу (10) лучше представить в виде

$$i(s) = 1 + \sum_k n_k \frac{\sin sr_k}{sr_k}, \quad (11)$$

где индекс k относится к последовательным слоям молекул, окружающим данную молекулу, r_k и n_k являются соответственно радиусом и числом молекул в k -ом шаровом слое. Значения r_k и n_k для различных шаровых слоев и различных типов решеток приводим в табл. 2. В этой таблице V означает молярный объем, a — кратчайшее расстояние между молекулами. Кроме того, в таблице указана связь между мо-

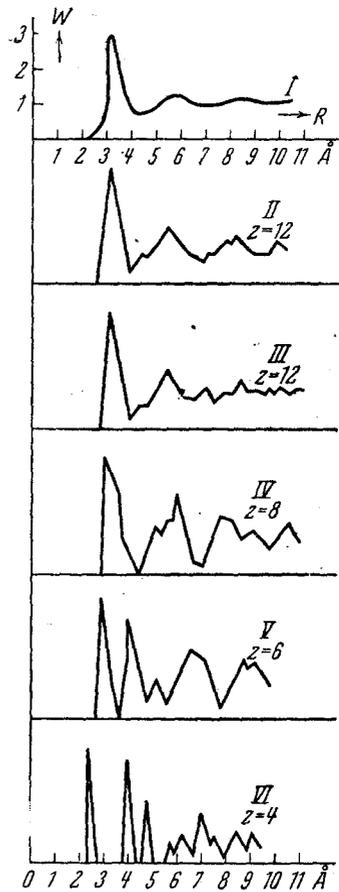


Рис. 12. "Поверхностная плотность" атомов (к теории Кратки) в случае гексагональной плотной упаковки. I — экспериментальная кривая распределения атомов во ртути (Менке). II — кривая распределения с исходной гексагональной плотно упакованной решеткой. III — кривая распределения при исходной гранецентрированной решетке. IV — кривая распределения при исходной простой кубической решетке. V — кривая распределения при исходной тетрагональной решетке.

лярным объемом и кратчайшим расстоянием между атомами для различных типов решеток.

Для того чтобы вывести формулу для жидкостей, предположим, что в жидкости действуют те же силы, что и в твердом состоянии. $g(r)$ в этом случае будет собственной функцией. Разложим ее на ряд частных функций

$$g = g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_n \text{ и т. д.},$$

которые относятся к последовательным слоям первоначальной идеальной структуры.

Значение g_k определяется из предположения, что

$$(r - r_k)^2 = \frac{\beta r_k k T}{a^2},$$

где β — макроскопическая сжимаемость, T — абсолютная температура, k — Больцмановская постоянная, $r - r_k$ — отклонение от положения, соответствующего положению в идеальной структуре.

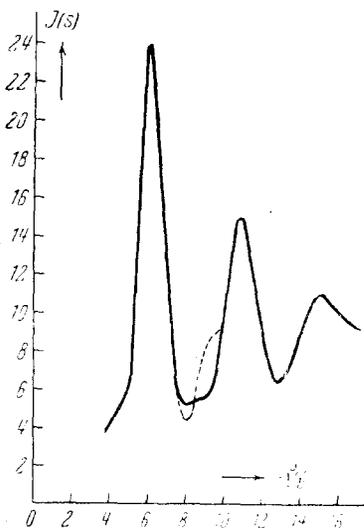


Рис. 13а. Теоретическая кривая интенсивности для размытых гексагональной и кубической плотных упаковок (Принс)

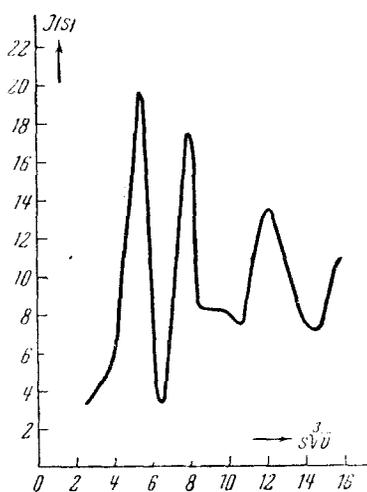


Рис. 13б. Теоретическая кривая интенсивности для размытой простой кубической решетки (Принс)

Предположив далее, что „размывание“ одинаково по всем радиальным направлениям от выбранной нами молекулы, можно получить выражение для g_k

$$g_k = \frac{n_k}{4\pi r_k^2} \sqrt{\frac{a^2}{2\pi\beta r_k k T}} e^{-\frac{a^2(r-r_k)^2}{2\beta r_k k T}} \quad (12)$$

ТАБЛИЦА 2

A		A'		B		C		D	
Кубическая плотно упа- кованная решетка $10^8 a =$ $= 1,33\sqrt[3]{V}$		Гексагональ- ная плотно упакованная решетка $10^8 a =$ $= 1,33\sqrt[3]{V}$		Внутрицент- рированная кубическая решетка $10^8 a =$ $= 1,29\sqrt[3]{V}$		Простая кубическая решетка $10^8 a =$ $= 1,18\sqrt[3]{V}$		Структура алмаза $10^8 a =$ $= 1,02\sqrt[3]{V}$	
n_k	$\frac{r_k^2}{a^2}$	n_k	$\frac{r_k^2}{a^2}$	n_k	$\frac{r_k^2}{a^2}$	n_k	$\frac{r_k^2}{a^2}$	n_k	$\frac{r_k^2}{a^2}$
12	1	12	1	8	1	6	1	4	1
6	2	6	2	6	$1\frac{1}{3}$	12	2	12	$2\frac{2}{3}$
24	3	2	$2\frac{2}{3}$	12	$2\frac{2}{3}$	8	3	12	$3\frac{2}{3}$
12	4	18	3	24	$3\frac{2}{3}$	6	4	6	$5\frac{1}{3}$
24	5	12	$3\frac{2}{3}$	8	4	24	5	12	$6\frac{1}{3}$
8	6	6	4	6	$5\frac{1}{3}$	24	6	24	8
48	7	12	5	24	$6\frac{1}{3}$	12	8	16	9
6	8	12	$5\frac{2}{3}$	24	$6\frac{2}{3}$	30	9	12	$10\frac{2}{3}$
36	9	6	6	24	8	24	10	24	$11\frac{2}{3}$
24	10	6	$6\frac{1}{3}$	32	9	24	11	24	$13\frac{2}{3}$
24	11	12	$2\frac{2}{3}$	12	$10\frac{2}{3}$	18	12	12	$14\frac{1}{3}$
24	12	24	7	48	$11\frac{2}{3}$	24	13	8	16
72	13	6	$7\frac{1}{3}$	30	12	48	14	24	17

Если подставить g_k в (10) и положить при интегрировании $r = r_k$ для медленно изменяющегося множителя $4\pi r^2$ и для (sr) , но не для $\sin(sr)$, то вычисление заканчивается строгим путем, и в

результате получается

$$i(s) = 1 + \sum_k n_k \frac{\sin(sr)_k}{sr_k} e^{-\frac{RT\beta}{2V} (as)^2 \frac{r_k}{a}}, \quad (13)$$

где $\frac{RT}{2V}$ написано вместо $\frac{kT}{a^3}$. Выражения $\frac{r_k}{a}$, $\frac{PT\beta}{2V}$ и $(sr)_k$ имеют нулевую размерность. Параметр $\frac{RT\beta}{2V}$ изменяется для разных веществ в пределах от 0,01 (бензин) до 0,03 (ртуть). Чтобы получить приблизительное представление о том, что может дать при-

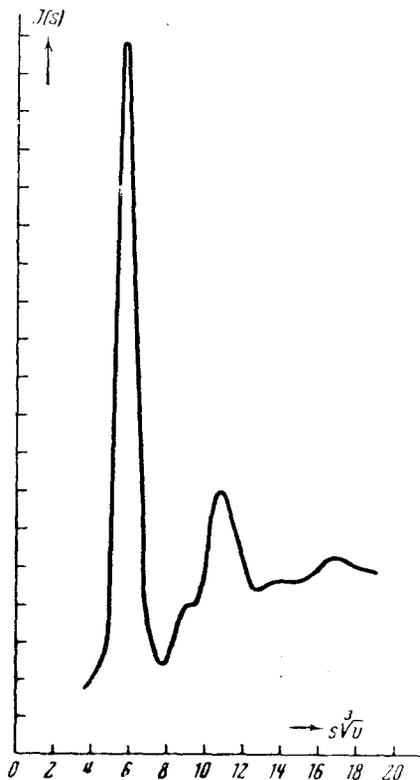


Рис. 13с. Теоретическая кривая для размытой внутрицентрированной кубической решетки (Принс).

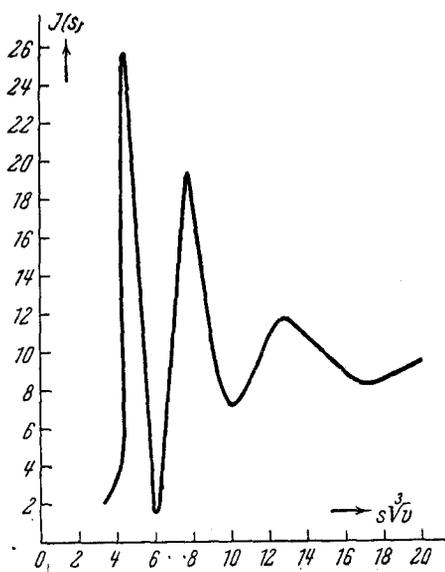


Рис. 13д. Теоретическая кривая для размытой структуры алмаза (Принс).

веденное выше выражение для $i(s)$ (ф-ла 13); Принс воспользовался не выражением (13), а его упрощенным выражением

$$i(s) = 1 + \sum_k n_k \frac{\sin sr_k}{sr_k} e^{-0,0025 (r_k s)^2}, \quad (14)$$

которое имеет то преимущество перед выражением (13), что в нем каждый член является функцией только sr_k . Подстановка r_k^2 вместо r_k не обоснована, но на результат большого влияния не оказывает.

Полученные этим способом теоретические кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях для указанных выше различных структур приводим на рис. 13а, б, с и д.

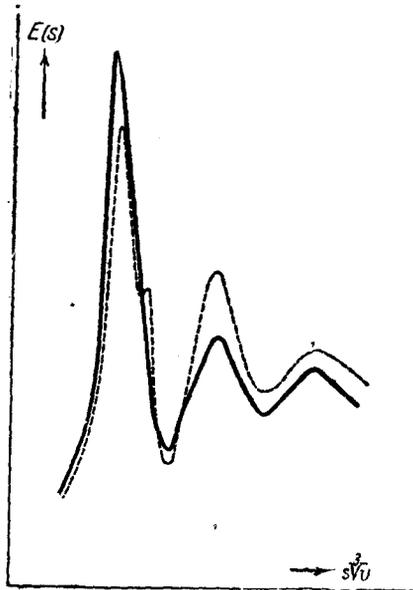


Рис. 14. Экспериментальные кривые интенсивности для ртути и галлия (Менке).

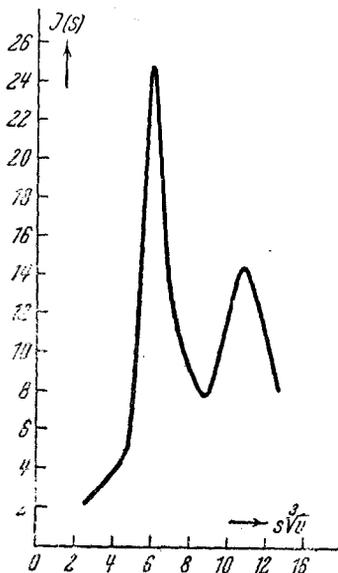


Рис. 15. Экспериментальная кривая интенсивности для жидкого свинца (Данилов и Радченко).

Отметим теперь некоторые любопытные особенности, которые можно обнаружить при вычислении и построении кривых интенсивности по этому методу.

В случае структур типа рис. 13а три последовательных максимума обязаны своим появлением ближайшим двенадцати соседям. Действие дальнейших соседей состоит в том, что они делают первый максимум острее и уменьшают интенсивность для малых значений s .

В структуре типа рис. 13б появление первого максимума обязано 5, 6 и 7 членам Σ .

В структуре алмаза второй максимум обязан первым четырем соседям, а первый — следующим более многочисленным соседям. Приведем теперь несколько примеров приложения метода Принса для определения структуры жидкостей:

1. Рис. 14 представляет экспериментальные кривые интенсивности

для ртути и галлия (из работы Менке). Сопоставляя их с теоретическими кривыми Принса, находим, что экспериментальные кривые интенсивности для ртути и галлия очень близки к теоретической кривой для плотной упаковки молекул. При этом у галлия имеется и некоторое отличие, обусловленное, повидимому, характером сил взаимодействия.

2. На рис. 15 и 16 приводим экспериментальные кривые интенсивности для жидкого свинца и жидкого висмута при температуре, близкой к точке кристаллизации. Эти кривые заимствованы из еще неопубликованной работы В.И. Данилова и автора настоящей

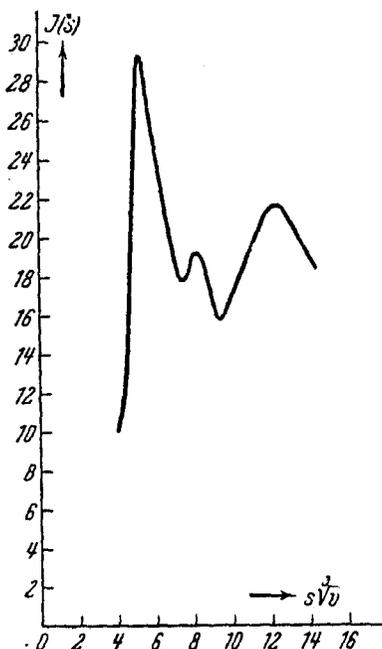


Рис. 16. Экспериментальная кривая интенсивности для жидкого висмута (Данилов и Радченко).

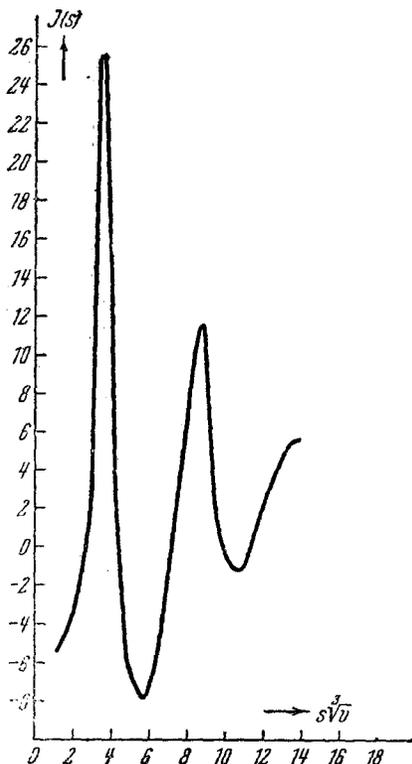


Рис. 17. Экспериментальная кривая интенсивности для жидкого натрия (Тарасов и Уоррен).

статьи. Сопоставив эти кривые с теоретическими кривыми Принса, можем сделать заключение, что свинец имеет в жидком виде упаковку, близкую к плотной, а у висмута, по крайней мере вблизи точки кристаллизации, размещение молекул соответствует размещению их в простой кубической решетке.

3. Сопоставляя кривую интенсивности для жидкого натрия (Тарасов и Уоррен²³, рис. 17) с теоретическими кривыми

Принса, обнаруживаем большое сходство с размытой кривой для внутрицентрированной кубической решетки.

Таким образом, на основании только что рассмотренных данных, можно утверждать, что по крайней мере вблизи точки кристаллизации в распределении молекул жидкости сохраняются следы „исходной решетки“, причем это распределение определяется силами взаимодействия, повидимому, того же характера, что и в твердом состоянии.

Сопоставляя все сказанное о методах расшифровки рентгенограмм жидкости, можно сделать такие выводы:

1. Все методы расшифровки рентгенограмм жидкости дают возможность определить только среднее распределение молекул жидкости.

2. Повидимому, имеющимися методами расшифровки рентгенограмм нельзя решить вопрос о том, имеем ли мы дело с квазикристаллическими группами (Стюарт) или с некоторой средней во времени упорядоченностью ближайших соседей.

3. Функция распределения пока служит удобным способом описания „структуры жидкости“, одинаково пригодным как в том случае, когда предполагается наличие сиботактических групп, так и при отрицании их существования.

4. Сопоставление экспериментальных данных (висмут, галлий, вода, свинец, натрий) с теоретическими приводит нас к заключению, что в образовании упорядоченности в жидкости существенную роль играют силы взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Stewart, Rev. Mod. Physics, **2**, 116, 1930 (обзорная работа). Стюарт и сотрудники. Ряд работ, опубликованных в Phys. Rev. с 1927 г.
2. R. D. Spangler, Phys. Rev., **42**, 907, 1932; **46**, 698, 1934; F. N. No 11, Phys. Rev., **42**, 336, 1932; Benz a. Stewart, Phys. Rev. **46**, 703, 1934.
3. G. W. Stewart, Phys. Rev., **48**, 473, 1935; **43**, 1057, 1933; J. Chem. Physics, **2**, 147, 1934.
4. Randall, The Diffraction of X Rays by amorphous solids, liquids and gases, London, 1934. Имеется полная сводка литературы по рассеянию мелкими кристалликами.
5. G. W. Stewart, Trans. Farad. Soc., **29**, 982, 1933.
6. R. D. Spangler, Phys. Rev., **45**, 756, 1934.
7. P. Debye u. H. Menke, Fortschr. Techn. Röntgenkunde, B. 2, Akad. Verlag. Leipzig, 1931.
8. F. Zernicke u. Prins, Z. Physik, **41**, 184, 1927.
9. P. Debye u. H. Menke, Phys. Z., **31**, 797, 1930.
10. B. E. Warren a. N. S. Gingrich, Phys. Rev., **46**, 368, 1934.
11. B. E. Warren, Chem. Phys., **2**, 551, 1934.
12. P. Debye, Phys. Z., **28**, 135, 1927
13. G. G. Harvey, Phys. Rev., **46**, 441, 1934; **45**, 848, 1934.
14. B. E. Warren, Phys. Rev., **44**, 952, 1933.
15. G. Katzoff, Journ. Chem. Phys., **2**, 841, 1934.
16. W. H. Zachariasen, Phys. Rev., **47**, 201, 1935; J. Chem. Phys., **3**, 158, 1935.
17. W. H. Keesom u. J. de Smedt, Proc. Roy. Akad. Amsterdam, **25**, 118, 1922; **26**, 112, 1923.

18. Prins a. Petersen. *Physica*, № 1, 1936.
19. R. M. Mc Farlan. *Phys. Rev.*, **35**, 1469, 1930.
20. W. Kast, *Ann. d. Phys.*, **73**, 145, 1924; **83**, 418, 1927.
21. G. W. Stewart. *Phys. Rev.*, **38**, 931, 1931.
22. S. Parthasaraty, *Phil. Mag.*, **18**, 90, 1934.
23. L. P. Tarasow a. B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, **4**, 236, 1936.
24. H. Menke. *Phys. Z.*, **33**, 593, 1932.
25. Masakatsu Ogura. *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, **24**, 587, 1936.
26. J. D. Bernal a. R. H. Fowler. *J. Chem. Phys.*, **1**, 515, 1933.
27. Prins. *Naturwiss.*, **19**, 21, 1931.
28. P. Debye. *Struktur der Materie*. Есть русский перевод.
29. W. E. Morell a. I. H. Hildebrand, *Journ. Chem. Physics*. **4**, 225, 1936.
30. Prins, *Z. Physik*, **56**, 617, 1929.
31. A. Peterlin, *Phys. Z.*, **37**, 43, 1936.
32. O. Kratky, *Phys. Z.*, **34**, 482, 1933.
33. G. W. Stewart a. R. M. Morrow, *Phys. Rev.*, **30**, 232, 1927.
34. Kirkwood. *J. Chem. Phys.*, **3**, 300, 1935.
35. F. C. Todd, *Phys. Rev.*, **44**, 787, 1933.
36. H. Mark, *Z. Physik*, **54**, 505, 1929.
37. W. Danilow u. I. Radtschenko, *Phys. Z. Sow.* **10** H. 2, 1935.