1947 г. УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК, Т. XXXIII, вып. 4

К ТРИДЦАТИЛЕТИЮ СОВЕТСКОЙ ФИЗИКИ

РЕНТГЕНОВСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И РЕНТГЕНО-СПЕКТРОСКОПИЯ ЗА 30 ЛЕТ

С. Т. Конобеевский

Изучение структуры вещества с помощью рентгеновских лучей — сравнительно молодой раздел физики, широко развившийся за последние 35 лет, протекшие со времени открытия явления диффракции рентгеновских лучей в кристаллах. Заслуги этого метода и огромные задачи, стоящие перед ним, оправдывают появление специальной статьи, посвящённой работам советских учёных в области рентгеноструктурного анализа, тем более, что последний был одним из главных направлений советской послеоктябрьской физики.

В области физики атома и, особенно, физики твёрдого состояния, рентгеновские лучи играют фундаментальную роль, вытекающую из соизмеримости размеров атома и длины волны рентгеновских лучей. Поэтому в настоящее время понимание явлений, протекающих в твёрдых телах, а также развитие теории конденсированного состояния, немыслимы без сведений о структуре, получаемых при посредстве рентгеновского метода.

Особенное значение приобретает рентгеновский структурный анализ ещё и потому, что результаты его широчайшим образом используются в ряде смежных с физикой наук: в химии, в геологии, в металлургии и во многих других отраслях технических наук.

Естественно, что в нашей стране, где науке дана почётная задача служить растущей социалистической промышленности, рентгенология и рентгеновский структурный анализ должны были найти своё надлежащее место. Советская рентгенология развивалась в тесной связи с ростом советской промышленности и техники.

Из работ по диффракции рентгеновских лучей, выполненных в дореволюционный период, в первую очередь следует упомянуть прекрасное исследование профессора Московского университета Ю. В. Вульфа (1913 г.), в котором ему удалось весьма изящно показать, что явление диффракции рентгеновских лучей, открытое Лауэ с учениками, можно интерпретировать, как отражение на плоских атомных сетках кристалла.

Вслед за этим Ю. В. Вульф и Н. Е. Успенский (1913 г.) выполняют ещё две экспериментальные работы, положившие начало опытному изучению структуры кристаллов. Одна из них особенно интересна потому, что является первой попыткой монохроматизации рентгеновского излучения путём отражения в кристалле. Можно ещё вспомнить работу А. П. Минакова и А. З. Таля (1915 г.) о форме интерференционных максимумов рентгеновских лучей.

В 1922 г. появляется работа Н. Е. Успенского и С. Т. Конобеевского, где метод рентгеноанализа применён для определения структуры металлических фольг, полученных холодной прокаткой. В этой работе впервые был установлен важный для практики металлообработки факт ориентировки кристаллитов в холодно-деформированных металлах. Это своеобразное расположение известно теперь под названием текстуры. Практически оно важно как средство характеризовать деформации, теоретически — потому, что изменение ориентировки кристаллитов является указанием на своеобразный характер течения кристаллического вещества путём образования плоскостей скольжения.

В вопросе изучения текстур металлов советская рентгенология занимает далеко не последнее место. Автором этой статьи и его учениками выполнен ряд работ по изучению текстур металлов: 1) установлено различие между текстурой поверхностных и внутренних слоёв (Конобеевский, 1926 г.); 2) Г. С. Ждановым разработан метод построения и анализа полюсных фигур и сконструирована специальная текстур-камера; 3) им же изучены текстуры дуралюмина (1934 г.); 4) Ждановым с сотрудниками изучены текстуры ряда металлов и сплавов; 5) Ждановым и В. И. Ивероновой изучены текстуры рекристаллизации латуни и других сплавов; Конобеевским и Уманским—текстуры тонких плёнок, полученных конденсацией.

Ряд других советских исследователей также посвятил свои работы изучению текстур (Бахметев, 1931 г., Курдюмов, 1930 г.). А. Е. Брюханов изучал текстуры акустическим методом, а Титов, Н. Л. Брюхатов и др. — магнитным методом, разработанным Н. С. Акуловым. Многочисленные работы по кристаллической анизотропии холодно-деформированных металлов выполнены на заводах, главным образом питомцами Института физики Московского университета.

Вторым (хронологически) сформировавшимся направлением следует считать изучение пластической деформации и структуры реального кристалла. Пионерские работы этого направления принадлежат А. Ф. Иоффе и его школе.

В 1924 г., наблюдая рентгенограмму кристалла каменной соли, А. Ф. Иоффе с сотрудниками (М. В. Кирпичёвой и М. А. Левицкой) удалось показать, что пластическая деформация, не нарушая кристаллической решётки, приводит к повороту блоков (пачек скольжения), на которые разбивается кристалл при деформации. Вместе с тем было обнаружено замечательное явление упрочнения кристалла каменной соли при растягивании его под водой.

Необходимо отметить, в связи с этим, открытие Классен-Неклюдовой явления скачкообразной деформации в кристаллах, которое впоследствии изучалось Н. Н. Давиденковым, М. В. Якутовичем, Э. Яковлевой и др. И. В. Обреимову и Л. В. Шубникову принадлежит новый и весьма удачный метод получения металлических монокристаллов, в дальнейшем широко использованный советскими физиками для изучения свойств и структуры металлических монокристаллов. В дальнейшем, работая в Харькове, И. В. Обреимов положил начало тщательному изучению явлений двойникования кристаллов, используя как оптические, так и рентгеновские методы (Обреимов и Бриллиантов, Гарбер и др.). Гарбером было открыто замечательное явление «упругого», или обратимого, двойникования. Двойникование изучали также М. В. Якутович, Д. Б. Гогоберидзе, Г. Колесников и др.

Теоретическими исследованиями по пластической деформации и прочности кристаллов занимались многие физики из школы А. Ф. Иоффе, в первую очередь Я. И. Френкель, Т. А. Конторова, Н. Я. Селяков и А. В. Степанов. Последнему принадлежат весьма оригинальные идеи в этой области, в частности—широко проведённая им параллель между пластической деформацией и местным плавлением на плоскостях скольжения.

Говоря об этом круге работ, нельзя не вспомнить замечательных результатов, полученных школой П. А. Ребиндера по влиянию среды на пластические свойства кристаллов (понижение предела текучести под влиянием проникновения поверхностно-активных молекул внутрь кристалла), а также многочисленных работ по механическим свойствам кристаллов В. Д. Кузнецова с сотрудниками, подытоженных в его обстоятельном труде «Физика твёрдого тела», удостоенном Сталинской премии. Из работ В. Д. Кузнецова особенно большое практическое значение имели исследования по резанию металла. Однако более подробное изложение результатов этих работ выходило бы за рамки настоящей статьи, посвящённой в основном рентгенографическому методу исследования вещества.

Из других работ по монокристаллам можно отметить работы автора с И. И. Мирер, давшие рентгенографическое доказательство существования упруго изогнутых пачек скольжения, и особенно работы А. И. Ельникова, тщательно проанализировавшего рентгенограммы деформированного при разных температурах алюминиевого монокристалла. В дискуссии по внутреннему строению деформированных монокристаллов принял участие также А. П. Комар.

В 1939 г. автор вместе с М. П. Шаскольской произвёл кристаллизацию каменной соли на пластически деформированном кристалле; было показано, что новые слои растут в упруго деформированном состоянии. Интересные работы по изучению структуры деформированного металла методом магнитных суспензий выполнены Н. С. Акуловым, М. В. Дехтяром, С. Раевским и др.

Интерес к рентгенологии со стороны металлургии, для которой внедрение рентгеновских методов исследования означало решительный прогресс в деле понимания природы и свойств сплавов, привёл к значительному количеству работ советских физиков в области структуры металлов и фазовых превращений.

Одна из главных линий этой группы исследований берёт своё начало также от Ленинградского физико-технического института. В 1926 г. Н. Я. Селяковым, Г. В. Курдюмовым и Н. Т. Гудцовым была впервые определена структура мартенсита. Позднейшими работами Г. В. Курдюмова и его многочисленных учеников установлены важнейшие факты, относящиеся к закалке и отпуску стали. Найдена зависимость тетрагонального параметра мартенсита от содержания углерода, изучены на монокристаллах взаимные ориентировки аустенита и возникающего из него мартенсита (феррита), выяснен механизм и кинетика превращений при отпуске закалённой стали.

Позднее Г. В. Курдюмовым, работавшим в это время уже в Днепропетровском физико-техническом институте, выделившемся из ЛФТИ, был начат систематический цикл исследований по превращениям при закалке эвтектоидных сплавов медной группы. Исследование велось разнообразными методами: рентгеновским, металлографическим, термическим и пр. Г. В. Курдюмову и его непосредственным ученикам и сотрудникам удалось открыть целую новую, неизвестную ранее металлургам, область сложнейших метастабильных фаз, переходящих одна в другую путём бездиффузионных превращений. Идея Г. В. Курдюмова, лежащая в основе его исследований, состоит в том, что превращения осуществляются не путём роста зёрен новой фазы из центров, как это принято считать для большинства структурных превращений в металлах, а путём кристаллографического преобразования больших объёмов решётки, осуществляемого наподобие образования двойников в кальците.

Основанием для такого взгляда служат закономерности структуры и ориентировки вновь образующейся фазы. Одним из блестящих результатов этого круга исследований является открытие своеобразной структурной обратимости фазовых переходов. Систематический, в высокой степени убедительный экспериментальный материал получен на сплавах медь — алюминий (Каминский, Мирецкий, Гриднев, Стеллецкая), медь—олово (Исаичев), медь — цинк и др. В последнее время путём остроумного приёма исследования на монокристаллах Курдюмову (вместе с Лысаком) удалось доказать тетрагональность решётки отпущенного мартенсита и установить зависимость параметров от температуры отпуска, а также найти новый малоуглеродистый карбид при отпуске стали.

Учеником Г. В. Курдюмова В. Нечволодовым применён известный в спектроскопии метод гомологических пар для разработки удобного способа количественного определения остаточного аустенита в стали.

Весь этот круг работ имеет важнейшее значение для теоретического металловедения и служит солидной базой для разработки многих технологических процессов по обработке стали и цветных сплавов.

Другой группой работ (связанной главным образом с московской школой рентгенологов), имеющей теоретическое значение и давшей значительные практические результаты, является серия исследований по превращениям типа распада твёрдого раствора и воздействию на этот процесс остаточных напряжений. Впервые в работе С. Т. Конобеевского и Я. П. Селисского (1932 г.) был обнаружен замечательный факт распада твёрдого раствора алюминия в магнии под действием пластической деформации и высказана мысль, получившая в дальнейшем теоретическое развитие в работах Н. С. Горского и автора этой статьи, о своеобразном явлении восходящей диффузии, вызываемой упругими напряжениями. Вслед за этим В. П. Тарасова, применяя тот же метод отжига холодно-деформированного металла, установила истинную диаграмму равновесия сплава медь — олово, радикально отличающуюся от прежних представлений. Растворимость олова в меди при низких температурах оказалась равной всего 1% вместо принимавшихся ранее 14,5%. Это обстоятельство заставило пересмотреть и другие аналогичные диаграммы состояния (Cu — Zn, Cu — Sb, Cu — Si и др.) и внести в них столь же решительные изменения. Новый метод, предложенный советскими исследователями для установления равновесия — отжиг сильно нагартованного металла, вполне себя оправдал и ныне общепризнан. Чрезвычайно эффектно было продемонстрировано влияние напряжений на $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в олове (оловянная чума) в работах М. М. Черток. Им показано, что так называемая острая оловянная чума есть следствие автокаталитического ускорения процесса вследствие напряжений, возникающих при превращениях. В последующих работах автора этой статьи доказано, что особый квазиэвтектоидный тип распада твёрдого раствора есть также результат автокаталитического ускорения процесса вследствие развивающихся напряжений. Наряду с этим была выдвинута теория метастабильного равновесия дисперсной фазы с пересыщенным раствором, которая недавно позволила дать количественную теорию явлений старения сплавов типа дуралюмина.

Из указанной здесь теории с необходимостью вытекает существование явления возврата при старении, т. е. способности сплава, находящегося в состоянии высоко-дисперсного выделения, переходить в мягкое (закалённое) состояние при небольшом повышении температуры. Подробно это явление изучалось Д. А. Петровым (ИОНХ) и особенно Г. Я. Сергеевым и др. Недавно Б. Г. Лившиц и Л. И. Цупрун наблюдали явление возврата при старении технического железа. С. Т. Кишкин с успехом применил идею об ускорении процессов превращения путём деформирования к объяснению высокой твёрдости мартенсита. Большую роль явления дисперсионного выде-

ления играют в магнитных материалах. Существенные рентгенографические работы по Fe — Ni — Al сплавам принадлежат Г. В. Курдюмову и А. П. Комару. Изучению физических свойств сплавов этого типа посвящено много работ советских металловедов-магнитологов; особенно обширные исследования проведены Б. Г. Лившицем и А. С. Займовским с сотрудниками.

В близкой связи с предыдущим направлением стоят исследования по остаточным напряжениям, возникающим при деформировании металла, явлениям отдыха и рекристаллизации. В работах по наклёпу и отдыху металлов рентгеновские исследования являются основными. Широко используя рентгеновскую методику, группа исследователей (Е. Ф. Бахметев, С. И. Губкин, Г. Ф. Косолапов и Б. М. Ровинский) в течение нескольких лет (1929 — 1933 гг.) тщательно изучала процесс деформирования в горячем и холодном состоянии и структурные изменения в сплавах. Одним из важных результатов этих работ явилось установление связи между скоростью деформации и тем температурным интервалом, в котором деформация может рассматриваться, как горячая.

Количественному измерению напряжений второго и третьего рода были посвящены многие работы (Я. П. Селисский, Я. С. Уманский, Б. М. Ровинский, Г. М. Ровенский, В. И. Иверонова и др.). Я. С. Уманский установил существование двух типов возврата (отдыха): при одном (Al) напряжения 2-го и 3-го рода снимаются одновременно, при другом (Cu) напряжения 3-го рода более устойчивы, чем напряжения 2-го рода. В работах В. И. Ивероновой с сотрудниками, посвящённых поведению деформированных сплавов при отжиге, установлено, что сплавы ведут себя противоположно чистым металлам, сохраняя расширение дебаевских линий, при значительном снятии напряжений 3-го рода (изменение интенсивности линий). Эти последние факты хорошо объясняются на основе теории восходящей диффузии, развитой автором этой статьи. Та же теория позволяет найти объяснение замечательной аномалии в механических свойствах Al-бронзы, обнаруженной Г. М. Ровенским, где низко-температурный отжиг стабильного твёрдого раствора приводит к повышению твёрдости и прочности сплава, а вторичная деформация после отжига—наоборот, к понижению твёрдости.

Отметим ещё рентгенографические исследования В. И. Ивероновой по усталости металлов, в которых удалось подметить и изучить структурные изменения задолго до разрушения металла, а также обнаруженное ею явление анизотропии напряжений 2-го рода в рельсах. Интересный факт появления текстуры в шариках работавших подшипников сообщён Л. В. Альтшуллером и В. А. Цукерманом.

Установлению количественных закономерностей в кинетике отдыха и рекристаллизации мы обязаны главным образом работам М. О. Корнфельда, проводившего свои исследования в основном на монокристаллах. Правило, что асимптота кривых отдыха зависит от степени

деформации, которой был подвергнут кристалл, вполне справедливо можно было бы назвать правилом Корнфельда.

О работах по рекристаллизации, связанных с рентгеновской методикой, можно было бы сказать очень много, так как эти работы имели существенное значение для установления технологических режимов термообработки и широко проводились на многих заводах, имеющих рентгеновскую аппаратуру. Из более принципиальных и систематически проведённых работ следует указать изучение В. И. Ивероновой, а также Г. С. Ждановым и В. И. Ивероновой, температур рекристаллизации ряда бинарных сплавов, получившее также теоретическое освещение в свете уже указанных выше идей.

Переходим к группе работ, связанных с деятельностью выдающейся научной школы, заслуженно пользующейся мировым признанием, — школы покойного акад. Н. С. Курнакова. Созданное им учение — физико-химический анализ сложных многокомпонентных смесей переменного состава — принадлежит к крупнейшим достижениям современной химической науки. Оно лежит в основе всей металлургии, позволяя по изучению свойств установить химическую природу и состояние сплава любого состава и в любом температурном интервале. Было бы совершенно справедливым сказать, что круг этих идей развился из источника, созданного деятельностью гениального русского металлурга Д. К. Чернова, впервые установившего основные черты важнейшей диаграммы состояния сплава железо — углерод.

Не имея возможности дать полную характеристику неисчерпаемого богатства идей и практических результатов научной деятельности школы Н. С. Курнакова, отметим здесь только два открытия, имевшие исключительное значение для новейшего физического металловедения. Это, во-первых, открытие Н. С. Курнаковым таких интерметаллических фаз, область которых лежит вне состава, являющегося для них «идеальным» стехиометрическим составом. Эти соединения, как мы теперь скажем, не могут быть наблюдаемы в состоянии полного упорядочения. Второе — это открытое Н. С. Курнаковым, вместе с Жемчужным и Заседателевым (1916 г.) явление упорядочения закалённого твёрдого раствора золото—медь в интервале температур ниже 400°. Как известно, это открытие создало целую новую и важнейшую область исследования в металлофизике.

Начиная с 1930 г., в Институте физико-химического анализа в Ленинграде начинается круг исследований по рентгенографическому изучению сплавов. Одна из первых работ Н. В. Агеева по структуре сплава Ag — Cu (1930 г.) знакомит нас с новым явлением: существованием двух существенно различных типов распада твёрдого раствора — гомогенного, при котором концентрация твёрдого раствора в процессе выделения непрерывно уменьшается, и гетерогенного, где превращение в ограниченном объёме происходит нацело, и распространение превращения носит «фронтальный» характер. Значительно позднее (в 1943 г.) автором этой статьи было дано объясне-

ние такому двойственному характеру распада, объяснение, учитывающее величину объёмных изменений при превращении и автокаталитическое ускорение процесса, возникающее при этом.

Применение рентгенографического анализа для установления и уточнения диаграмм состояния широко применялось в Институте физико-химического анализа (впоследствии Институт общей и неорганической химии им. акад. Курнакова). Следует указать на работу Н. В. Агеева и Д. Шойхета, установивших методом рентгено-анализа особый и несколько парадоксальный ход превращений в сплаве серебро—алюминий в области 5 — 10% Al. Твёрдый раствор β ниже 610° распадается на смесь фаз $\alpha + \gamma$, которая около 390° вновь путём перитектоидного превращения переходит в гомогенную фазу β'. Отметим, кстати, что первая работа по установлению равновесия в системе Ag — Al также принадлежит нашему соотечественнику Г. И. Петренко.

Рентгенографическому исследованию твёрдых растворов, изучению хода параметров решётки в зависимости от состава посвящено много работ сотрудников ИОНХ'а. Особенно обширные исследования как двойных, так и тройных растворов в последнее время произведены В. Г. Кузнецовым. Эти исследования, повидимому, приводят к заключению, что твёрдые растворы следует трактовать, как настоящие химические соединения переменного состава, — идея, выдвинутая в в своё время ещё Д. И. Менделеевым.

Большой круг работ был отведён рентгенографическому изучению явлений упорядочения в сплавах. Заслуживает внимания факт, установленный Н. В. Агеевым и Д. Шойхетом (1935 г.), что степень упорядоченности в золото-медном сплаве вблизи 50%-ного состава меняется несимметрично по обе стороны от 50% и резко отступает от теоретически возможной. И. И. Корниловым была изучена скорость перехода в упорядоченное состояние в функции состава в твёрдом растворе. В связи с этим следует вспомнить также работу Н. С. Горского, ученика И. В. Обреимова, выполненную им в Харькове в 1930 г., в которой впервые был установлен ход тетрагонального параметра соединения Au — Cu в зависимости от температуры. Наконец, особо следует отметить работы Е. С. Макарова, которому (частью с Н. В. Агеевым) удалось проследить непрерывные структурные изменения в обширной группе фаз никель-арсенидного типа, установить замечательный переход от дефектных решёток к твёрдым растворам внедрения и, наконец, создать весьма общие точки зрения на кристаллографическое родство ряда кристаллических структур, имеющие большую ценность в теоретической кристаллохимии.

Несмотря на многообразие задач рентгено-структурного анализа в вопросах физики твёрдого тела, различных областях химии, металлургии, повидимому, также и в биофизике, где применение рентгенографии, к сожалению, находится пока ещё в зачаточном состоянии, наиболее прямым объектом этого метода остаётся всё же определение

атомной структуры кристаллов. Мы можем с законной гордостью сказать, что основы этого метода в значительной мере были заложены в нашей стране в работах талантливейшего русского учёного-кристаллографа Е. С. Фёдорова. Величайшей заслугой Е. С. Фёдорова является разработанное им учение о внутренней симметрии кристаллов — создание теории пространственных групп. Нельзя переоценить значение этой математической теории, позволившей создать мощный расчётный аппарат, который, как некая волшебная палочка, воспроизводит сложнейшие кристаллические структуры, используя всего лишь несколько плёнок с фотографированными на них пятнами или линиями рентгеновских интерференций. Пионером в области рентгеновского изучения структуры кристаллов можно считать Е. Ф. Бахметева, который в период 1933 — 1935 гг. выполнил с рядом сотрудников несколько работ по определению структуры интерметаллических соединений ($FeAl_3$, Mg_3Ni и др.). Правда, Бахметеву не удалось довести эти работы до полного определения структуры, однако им была разработана важнейшая аппаратура, положенная затем в основу многих более совершенных приборов рентгено-структурного анализа, которыми ныне пользуются наши лаборатории.

Более систематически, начиная с 1933 — 1939 гг., ведутся работы по структуре кристаллов в Физико-химическом институте им. Карпова (Г. С. Жданов), в Институте органической химии АН (А. И. Китайгородский), в Институте кристаллографии АН (Н. В. Белов).

В Институте кристаллографии Н. В. Беловым разработаны удобные методы пользования картотекой так называемых штрипсов для суммирования рядов Патерсона и Брэгга, позволяющих синтезировать периодическую решётку кристалла, исходя из рентгенометрических данных. Большая заслуга Н. В. Белова — в разработке им теории плотной упаковки атомов. Дополняя существенно данные, полученные применением учения о симметрии, метод Белова позволяет надёжно ориентироваться в сложной геометрии атомного расположения и приходить к решению структурных задач, примеры чему продемонстрированы в ряде работ Института кристаллографии. Объектом исследования здесь являются различные минералы.

Заслугой Г. С. Жданова, организовавшего в 1938 г. рентгеноструктурную лабораторию в Институте им. Карпова, является большая и систематическая работа по применению рентгенографического метода к теоретической химии. Направление работ здесь: 1) исследование структур твёрдых соединений (полное определение структуры карбида бора, нитрида титана и др.), 2) исследование структур комплексных соединений (фторбериллат натрия, соль Вильма, простые и комплексные цианиды), 3) изучение структур некоторых органических соединений. Следует отметить работу по полному определению структуры карбида бора, обладающего сложным и несколько неожиданным расположением атомов — три атома углерода в виде линейной цепочки, — и особенно полное изучение структуры карборундов, где

был найден целый ряд модификаций, некоторые из которых отличаются гигантскими периодами по главной оси. Это представляет собой ещё не решённую загадку кристаллохимии. Важны также работы по деформации валентных углов связи C — N — O в некоторых органических соединениях.

В Институте органической химии АН успешно работает А. И. Китайгородский. На основе выдвинутой им плодотворной идеи — плотной упаковки органических молекул и понятия межмолекулярного радиуса — удаётся легко расшифровать сложные органические структуры, многие из которых найдены Китайгородским впервые. Много обещает предпринятая Китайгородским попытка теоретической разработки учения о симметрии для молекул сложной формы.

Весьма большая и полезная работа по изучению структур внедрения проводилась и проводится группой Я. С. Уманского, работавшего в контакте с Комбинатом твёрдых сплавов, начиная с 1937 г. Была определена структура интерметаллических соединений в сплавах W — Co и Mo — Co. Установлено, что фаза Ni_4W является весьма своеобразной сверхструктурой на основе гранецентрированной решётки никеля. Изучены структуры и в ряде других сплавов переменного состава, содержащих углерод, гидридов, нитридов и карбидов ниобия, циркония, титана и т. д. Все эти работы имеют весьма существенное значение для технологии твёрдых сплавов.

Близко к этому кругу работ примыкают исследования по структуре тонких плёнок, как естественных (структура оксидов, структура азотированной или цианированной поверхности), так и искусственных, полученных распылением или испарением в вакууме. Во всех этих случаях большую роль играет рентгенографическое, а также и электронографическое определение структуры. Из электронографических исследований следует отметить первые у нас в Союзе работы П. С. Тартаковского, а также В. Е. Лашкарева. Последнему, используя ту особенность электронографического метода, что пучок электронов рассеивается не зарядами, а потенциальным полем решётки, удалось локализовать положение ионизированных атомов водорода в молекуле NH_4Cl. С. Г. Калашников, работая по методу медленных электронов, получил весьма ясную картину тепловых движений поверхностных атомов. Ему принадлежит остроумная идея объяснения аномальных (полуцелых) порядков отражения как следствия «эшелонного» характера строения поверхности. Можно также отметить электронографическое исследование Г. А. Эффендиева (1939 г.), разработавшего тонкую методику получения сплавов путём последовательного испарения двух металлов и дальнейшей диффузии. Этим путём получались и исследовались различные интерметаллические фазы. Как известно, почти одновременно С. А. Векшинским был предложен иной метод получения тонких плёнок сплавов путём одновременного испарения их из двух или нескольких источников. Естественные слои оксидных плёнок изучались В. И. Архаровым и

особенно подробно П. Д. Данковым. Электронографическое изучение структуры кристаллов, осаждённых из взвеси их в жидкостях, производил З. И. Пинскер, который значительно усовершенствовал техническое устройство электронографа. Здесь нет возможности даже перечислить многочисленные работы советских рентгенографов, посвящённые структурам поверхностных плёнок, полученных методом электролитического покрытия или химико-термической обработки. Они имеют, однако, большое технологическое значение. Принципиальное значение в вопросе о возможно аморфном характере плёнок при весьма малых толщинах имеют исследования А. И. Шальникова. Вопросы самого механизма кристаллизации при конденсации металла на подкладке получают, повидимому, своеобразное решение (конденсация в самом молекулярном пучке вблизи подкладки) в недавней работе М. М. Уманского и автора этой статьи.

Наше перечисление экспериментальных работ по рентгеноструктурному анализу необходимо дополнить указанием на прекрасные исследования В. И. Данилова, выполненные им в Днепропетровском физико-техническом институте и посвящённые изучению структуры жидкости и процессов кристаллизации. Из обнаруженных им фактов наиболее интересным является особое строение металлических расплавов эвтектического состава, где удалось подметить как бы независимое существование двух жидких структур. Весьма ценны также его работы по изучению переохлаждения и кристаллизации жидкостей. Путём тщательной очистки от примесей жидких металлов (висмут) В. И. Данилов показал, что существует вполне определённая величина переохлаждения, необходимая для начала спонтанного зарождения кристаллических центров. В том же институте Г. И. Аксёновым разработаны методы рентгенографического измерения упругих напряжений — задача, имеющая большое практическое значение.

Всё сказанное выше относится к применению рентгеновских лучей для исследования структуры вещества. Изучению самих рентгеновских лучей, т. е. вопросам рентгенологии и рентгеноспектроскопии, также были посвящены значительные работы советских учёных, хотя объём этих работ, быть может, несколько и уступает объёму работ первой группы.

Исследование процессов рассеяния, эмиссии и поглощения рентгеновских лучей сыграло огромную роль в развитии современных представлений о структуре атома, так же как о корпускулярно-волновой природе излучения. Изучение тонкой структуры рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров атомов в твёрдых телах послужило важным материалом в развитии современных представлений об электронной структуре их. Все эти исследования входят в раздел спектроскопии рентгеновских лучей.

Наиболее ранние работы советских учёных по этому разделу связаны с именами акад. А. Ф. Иоффе, П. И. Лукирского, Н. И. Добронравова, Н. Я. Селякова, А. И. Алиханова, М. И. Корсунского,

В. Е. Лашкарева и В. П. Линника. Они относятся к изучению законов фотоэлектрического поглощения (Иоффе, Лукирский, Добронравов), явлению полного внутреннего отражения плоской поверхностью твёрдых тел и определению показателя преломления этим методом (Алиханов, Лашкарев, Линник), изучению структур поверхностных органических плёнок на твёрдых подкладках (Алиханов), пространственному распределению и скорости электронов отдачи (Лукирский). Результатом этих работ явилась разработка экспериментальных методов, часть которых следует считать в настоящее время классическими (Лукирский, Алиханов). Также к числу пионерских работ по изучению так называемого влияния химической связи на рентгеновские эмиссионные спектры принадлежат работы Корсунского и Селякова.

Наиболее последовательное и систематическое развитие работа по рентгеновской спектроскопии приняла у нас в Союзе за последние 10—12 лет. Здесь следует отметить исследования группы московских рентгенологов во главе с И. Б. Боровским. Работами проф. Боровского и его учеников были поставлены и в значительной степени решены две следующие задачи современных рентгено-спектральных исследований:

1) Разработка и применение метода рентгено-спектрального анализа как нового метода аналитической химии.

2) Разработка методов и теоретических предпосылок изучения тонкой структуры рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров и определения энергетического спектра электронов в твёрдых и жидких телах.

Из работ первого направления можно отметить коренное улучшение методики рентгено-спектрального химического количественного и качественного анализов, связанное с использованием спектрографов с изогнутыми кристаллами, фото- и ионизационной регистрации, а также новых приёмов анализа (полуколичественный анализ, метод стандарта, метод ширины стандартной линии). Проведённые методические исследования привели к тому, что в настоящее время рентгено-спектральный химический анализ является ведущим и контрольным при количественных определениях ряда редких элементов. Так, количественный анализ можно проводить при содержаниях элемента от 0,1—0,5% до примерно 8%, при точности 10—11%. Качественный анализ, с чувствительностью 0,05—0,06% на 90 элементов периодической системы занимает 1 час. В результате такого развития метода с его помощью удалось решить ряд практических задач большого значения. В настоящее время аппаратура и методы, разработанные упомянутыми работниками, используются во всех действующих лабораториях, и внедряются в ряд заводских лабораторий. Следует также отметить, что использование рентгено-спектрального химического анализа с успехом проводилось также в Ленинграде Протопоповым, в Харькове — Борисовым и Фогелем.

Исследования советскими учёными тонкой структуры рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров, т. е. измерения распределения интенсивности по длинам волн, определения ширины линии, положения максимума и коротковолновой границы линии, флюктуаций коэффициента поглощения в основном крае и с коротковолновой стороны от него, также привели к ряду интересных результатов, имеющих общетеоретическое значение. Так, впервые было предсказано и экспериментально показано, что основной K-край элементов группы железа имеет сложную мультиплетную структуру не только для атомов в чистых металлах, но и в соединениях с различной валентностью катионов, а также в бинарных сплавах (Боровский, Дехтяр, Сорокин). В этих работах было показано, что число электронов в полосе проводимости при сохранении структур сплавов меняется в зависимости от концентрации. М. А. Блохин изучил и дал рациональное объяснение многочисленным сателлитам β-спектров (Cr).

Изучению «дальней» или крониговской тонкой структуры была посвящена работа Б. М. Левицкого (ГИФТИ), поставившего своей задачей исследование спектров абсорбции Zn в монокристаллах. Согласно теории Кронига, следовало ожидать анизотропии тонкой структуры в зависимости от направления поглощаемого луча. Теория советского физика А. И. Костарева, наоборот не давала оснований ожидать такой анизотропии. Левицкий получил результаты, подтверждающие теорию Костарева.

А. И. Красников явился новатором в области источников для получения рентгеновских спектров. Сконструировав трубку, в которой анодом служит большая поверхность, Красников добился большой общей мощности излучения. Облучение этой трубкой объекта вызывает сильную рентгеновскую флуоресценцию. За счёт увеличения расстояний при отражении плоским кристаллом удаётся иметь большую дисперсию и наблюдать смещение эмиссионных линий элементов в сплавах по сравнению со спектрами чистых металлов.

Этим, по необходимости кратким и неполным, перечнем экспериментальных работ в области структурной рентгенографии и рентгено-спектроскопии приходится ограничиться.

Из приведённого обзора можно видеть, что, решая задачи, которые выдвигала жизнь и развитие промышленности растущей гигантскими темпами Советской страны, советские рентгенологи в своей работе опирались на цельные теоретические представления; теоретическая мысль развивалась вместе с развитием экспериментальных исследований. За отсутствием возможности сколько-нибудь подробно изложить хотя бы главнейшие работы по теории металла и сплавов, мне придётся только указать на некоторые из них. Огромное стимулирующее влияние на экспериментальные работы по физике металлов оказали представления о природе металлического состояния, созданные Я. И. Френкелем. Не меньшее значение имели также его идеи о диффузии, природе пластической деформации и пр. Л. Д. Лан-

дау (частью с Е. М. Лифшицем) также принадлежит разработка многих идей, основных для науки о твёрдом теле (теория фазовых переходов, вопросы переменной структуры); ещё далеко не все из них использованы экспериментальной физикой.

Проблема строения интерметаллических фаз как сингулярного, так и переменного состава фигурировала неоднократно в работах советских физиков и химиков. Повидимому, хотя бы и небольшим, но конкретным успехом кристаллохимической теории сплавов можно признать работы по объяснению на основе электронной теории сплавов хода границ растворимости в медных сплавах (Конобеевский, 1936—1943 гг.) и закономерностей строения дефектных решёток (1938—1944 гг). Повидимому, обещают возможность продвинуться ещё дальше в кристаллохимической теории попытки (Конобеевский, 1946 г.) трактовать рентгенограмму как энергетический «спектр» кристалла или, иначе, получить сведения о внутренней энергии кристалла, используя исключительно экспериментальные рентгенографические данные. Следует отметить работы по теории твёрдого тела А. Г. Самойловича (Горький). Заслуживает большого внимания и изучения новый вариант статистической теории твёрдого тела, развиваемый Н. Н. Боголюбовым и его учениками. Эти идеи (применение самосогласованного молекулярного поля) впервые были высказаны А. А. Власовым В вопросы метастабильного равновесия в твёрдых гетерогенных системах внесена значительная ясность также благодаря работам советских учёных (Конобеевский, Курдюмов, Миркин, Пинес, Данков и др.). Теоретическое объяснение явлений возврата при старении Al-сплавов следует считать явным успехом теории дисперсного равновесия, развивавшейся у нас в Союзе. Предложенная на основе чисто теоретических соображений связь между внутренними напряжениями и явлением направленной диффузии в сплавах (Конобеевский, Горский, Иверонова) подтвердилась в работах Г. М. Ровенского и В. И. Ивероновой. Эта совершенно новая идея обещает привести к важным практическим результатам. Математический анализ начинает внедряться в практику металлообработки, строгая теория понемногу становится на место ещё недавно расплывчатых и неясно сформулированных представлений металловедов.

Остаётся теперь только вкратце коснуться вопроса о «материальной базе» нашей рентгенографии, о работах советских учёных по конструированию новых типов рентгеновских приборов. Основной прибор — рентгеновская трубка. Ещё в 1920 г., когда не умели изготовлять мягких рентгеновских трубок с выпуском лучей через прозрачное стекло, К. В. Васильев, ассистент Ю. В. Вульфа, сконструировал и построил стеклянную трубку с выпуском лучей через алюминиевую фольгу. Теперь уже немногие помнят эту «трубку Васильева», которая в своё время сослужила немалую службу рентгенографии. К. В. Васильев также первый у нас в Союзе строил камеры для исследований по методу Лауэ и Дебая. Благодаря работам

в первую очередь киевской группы физиков во главе с С. Д. Герцриксеном, изобретшим стекло «гетан», а потом лаборатории завода «Светлана», наша промышленность получила стекло, прозрачное для мягких рентгеновских лучей, и завод «Светлана» около 1935 г. стал выпускать запаянные рентгеновские трубки с анодами из меди, железа, кобальта и др. Однако, наряду с этим, потребность в разборных трубках не исчезла. Ленинградский физико-технический институт разработал несколько типов управляемой трубки типа «Хаддинг», которая, несмотря на её недостатки, на долгое время обеспечила наши структурные лаборатории.

Особенное значение имеет повышение мощности рентгеновских трубок. Пионером в деле конструирования мощных рентгеновских трубок с вращающимся анодом явился П. И. Стрельников, впервые предложивший и осуществивший эту идею, задолго до того как за границей стали применять вращение анода.

За несколько лет до войны С. В. Сергеев (ВИАМ) осуществил другую конструкцию, основанную на остроумной идее: вращающийся щиток анода составляет сопло диффузионного ртутного насоса, чем сама собой разрешается проблема уплотнения между высоким и форвакуумом. В Рентгеновской лаборатории НИИФ МГУ в настоящее время конструируется трубка с вращающимся анодом, основанная на совершенно новом принципе гидродинамического запора, исключающем вообще какие бы то ни было уплотняющие подшипники.

Большие успехи в конструировании агрегатов (трубка с камерами) достигнуты Цукерманом и Альтшуллером. Трубка последнего, усовершенствованная Институтом физики МГУ (М. М. Уманский), является примером экспрессной аппаратуры. Используя широко способ фокусирования излучения, в этой аппаратуре удаётся свести процесс экспозиции для получения снимков по Дебаю и Болину до 1—5 минут. Весьма любопытная идея получения излучения с минимумом непрерывного спектра при помощи выпуска лучей в направлении, совпадающем с ходом катодного пучка, осуществлена Блохиным. Предложен ряд оригинальных конструкций камер для структурного анализа. Выше уже упоминалась текстур-камера Жданова, камера Геллера; много типов камер предложено и осуществлено в Институте физики МГУ; Бахметевым созданы удобные и точные камеры вращения и колебаний, усовершенствованные в НИИФ и в настоящее время изготовляющиеся там небольшими сериями. Наконец, в последнее время там же сконструированы (Ю. А. Багаряцкий) монохроматоры с изогнутым кристаллом для рентгено-структурного анализа.

Ионизационный метод широкого применения у нас ещё не получил. Тем не менее можно указать на существенные успехи в применении счётчиков и пропорционального усилителя в рентгеноспектроскопии (Боровский), а также для рентгенопросвечивания (Цукерман — Альтшуллер). Весьма совершенный ионизационный спектрограф со счётчиками сконструирован Б. М. Левицким в рентгеновской ла-

боратории ВИАМ. Особо стоит метод импульсной рентгенографии, разработанный весьма совершенно работами Цукермана, находящий себе широкое применение для теневого рентгенофотографирования быстро протекающих процессов. Подробно описывать его я не буду, так как это выходит из рамок данной статьи. Несколько иной вариант той же методики разработан в лаборатории электрических разрядов в газах Института физики МГУ (Спивак, Рейхрудель).

Всё сказанное выше характеризует большое развитие работ по рентгенологии и рентгено-структурному анализу и немалые успехи, достигнутые нашими советскими физиками в этой области за тридцать лет существования Советского государства. Однако неизмеримо больше ещё стоит задач впереди. Можно быть уверенным, что сознание своей ответственности перед страной, перед советской наукой, у наших учёных умножит и углубит эти достижения в ближайшие же годы.